



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 247 902 A5

4(51) C 07 F 9/38

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP C 07 F / 290 320 6
(31) P3517969.4

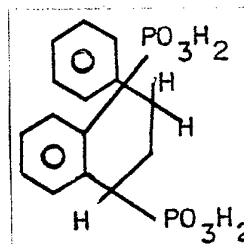
(22) 16.05.86
(32) 18.05.85

(44) 22.07.87
(33) DE

(71) siehe (73)
(72) Pieper, Werner, Dr. Dipl.-Chem., DE
(73) Hoechst AG, 6230 Frankfurt (Main) 80, DE

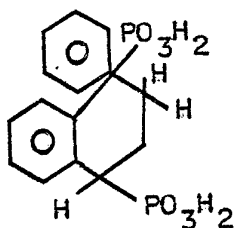
(54) Verfahren zur Herstellung von Phenyl-tetralindiphosphonsäuren

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 1-Phenyl-tetralin-1,4-diphosphonsäuren für die Anwendung zur Nachbehandlung phosphatierter Metalloberflächen. Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung neuer Verbindungen für diesen Anwendungszweck und einfacher Verfahren zu ihrer Herstellung. Erfindungsgemäß werden 1-Phenyl-tetralin-1,4-diphosphonsäuren der Formel hergestellt durch Umsetzung von 1-Phenylvinyl-1-phosphonsäure bei Temperaturen von 120 bis 210 °C.



Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung von 1-Phenyl-tetralin-1,4-diphosphonsäuren der Formel



- gekennzeichnet dadurch**, daß man 1-Phenylvinyl-1-phosphonsäure bei Temperaturen von 120°C bis 210°C umsetzt.
2. Verfahren nach Punkt 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß man die Umsetzung bei Temperaturen zwischen 140°C und 190°C durchführt.
 3. Verfahren nach Punkt 1 oder 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß man das Umsetzungsprodukt in Wasser suspendiert, wobei β -1-Phenyl-tetralin-1,4-diphosphonsäure in Lösung geht, und man aus der Suspension α -1-Phenyl-tetralin-1,4-diphosphonsäure in Form des verbleibenden kristallinen Feststoffes von der entstehenden Lösung abtrennt.
 4. Verfahren nach Punkt 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß man die entstandene und abgetrennte wäßrige Lösung von β -1-Phenyl-tetralin-1,4-diphosphonsäure eindampft, dann mit Methanol aufnimmt und die β -1-Phenyl-tetralin-1,4-diphosphonsäure gewinnt, indem man den dabei erhaltenen kristallinen Niederschlag von der gebildeten Mutterlauge abtrennt.
 5. Verfahren nach Punkt 1 oder 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß man das Umsetzungsprodukt in Methanol suspendiert, wobei α -1-Phenyl-tetralin-1,4-diphosphonsäure in Lösung geht und aus der Suspension β -1-Phenyl-tetralin-1,4-diphosphonsäure in Form des verbleibenden kristallinen Feststoffes von der entstandenen Lösung abtrennt.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 1-Phenyl-tetralin-1,4-diphosphonsäuren.
Die erfindungsgemäß hergestellten Verbindungen werden angewandt für die Nachbehandlung phosphatierter Metalloberflächen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

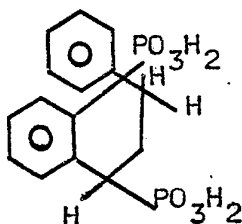
Aus Vysokomolekul, Soedin, 7 (12), 2160 (1965) ist bekannt, daß mit den üblichen Radikalinitiatoren eine Homopolymerisation von 1-Phenylvinyl-1-phosphonsäure nicht erreicht werden kann.
In Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol. 22 (3) 360 (1979) wurde dagegen beschrieben, daß 1-Phenylvinyl-1-phosphonsäure in Gegenwart von Dicumylperoxid bei 125 bis 145°C zu einer entsprechenden Polyphosphonsäure polymerisierbar ist.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung von neuen Verbindungen, die für die Nachbehandlung von phosphatierten Metalloberflächen geeignet sind.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue Verbindungen mit den gewünschten Eigenschaften und ein einfaches Verfahren zu ihrer Herstellung aufzufinden.
Erfindungsgemäß werden die bisher unbekannten diastereomeren Verbindungen α - und β -1-Phenyl-tetralin-1,4-diphosphonsäure der allgemeinen Formel



hergestellt.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß man durch Erhitzen von 1-Phenylvinyl-1-phosphonsäure auf 120°C bis 210°C, vorzugsweise auf 140°C bis 190°C, 1-Phenyl-tetralin-1,4-diphosphonsäure in Form eines Gemisches zweier Diastereomere erhält.

Eine Trennung dieses Gemisches lässt sich leicht durchführen, indem man das Umsetzungsprodukt in Wasser suspendiert, wobei β -1-Phenyl-tetralin-1,4-diphosphonsäure in Lösung geht und man aus der Suspension α -1-Phenyl-1,4-diphosphonsäure in Form des verbleibenden kristallinen Feststoffes von der entstandenen Lösung abtrennt.

Aus der entstandenen und abgetrennten wässrigen Lösung von β -1-Phenyl-tetralin-1,4-diphosphonsäure kann dann — nachdem man die Lösung eingedampft und mit Methanol aufgenommen hat β -1-Phenyl-tetralin-1,4-diphosphonsäure gewonnen werden, indem man den dabei erhaltenen kristallinen Niederschlag von der gebildeten Mutterlauge abtrennt.

Man kann jedoch auch umgekehrt verfahren, indem man das Umsetzungsprodukt in Methanol suspendiert, wobei α -1-Phenyl-tetralin-1,4-diphosphonsäure in Lösung geht und man aus der Suspension β -1-Phenyl-tetralin-1,4-diphosphonsäure in Form des verbleibenden kristallinen Feststoffes von der entstandenen Lösung abtrennt. Aus letzterer lässt sich dann entsprechend α -1-Phenyl-tetralin-1,4-diphosphonsäure gewinnen, indem man die methanolische Lösung eindampft und mit Wasser aufnimmt. Die Dauer der Erhitzung der Ausgangssubstanz beträgt im allgemeinen 1 bis 30 Stunden und richtet sich nach der gewählten Erhitzungstemperatur.

1-Phenylvinyl-1-phosphonsäure ist durch Umsetzung von Acetophenon mit Tetraphosphorhexoxid (DE-A-31 25 329) oder Phosphortrichlorid (DE-A-33 23 392) leicht zugänglich. 1-Phenyl-tetralin-1,4-diphosphonsäuren eignen sich für die Nachbehandlung phosphatierter Metalloberflächen.

Ausführungsbeispiel

Die Herstellung der neuen Verbindungen sei an Hand des folgenden Beispiels näher erläutert.

Beispiel

150 g 1-Phenylvinyl-1-phosphonsäure werden 6 h auf 180°C erhitzt. Die erhaltene Schmelze besteht laut ^{31}P -NMR aus zwei diastereomeren Verbindungen, der α - und β -1-Phenyl-tetralin-1,4-diphosphonsäure im Isomerenverhältnis $\alpha:\beta = 2:1$. Das Produkt wird in 200 ml Wasser aufgenommen und aus der erhaltenen Suspension der Feststoff abfiltriert. 88 g α -1-Phenyltetralin-1,4-diphosphonsäure werden in spektroskopisch reiner Form isoliert. (^{31}P -NMR-Spektrum [Methanol]: AB-System mit $\delta_A = 27,4\text{ ppm}$, $\delta_B = 26,9\text{ ppm}$, $J_{AB} = 4,9\text{ Hz}$).

Die eingeeengte Mutterlauge wird in Methanol aufgenommen, 25 g β -1-Phenyltetralin-1,4-diphosphonsäure kristallisieren in spektroskopisch reiner Form aus und werden abfiltriert (^{31}P -NMR-Spektrum [Methanol]: AB-System mit $\delta_A = 26,8\text{ ppm}$, $\delta_B = 26,3\text{ ppm}$, $J_{AB} = 3,0\text{ Hz}$), während die zurückbleibende Mutterlauge die restliche Menge eines Gemisches beider Isomeren enthält.