

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGESESSKRIFT (11) 144945 B

DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENEN

- (21) Ansøgning nr. 3795/80 (51) Int.Cl.³ C 07 F 9/50
(22) Indleveringsdag 5. sep. 1980
(24) Løbedag 5. sep. 1980
(41) Alm. tilgængelig 8. mar. 1981
(44) Fremlagt 12. jul. 1982
(86) International ansøgning nr. -
(86) International indleveringsdag -
(85) Videreførelsesdag -
(62) Stamansøgning nr. -
(30) Prioritet 7. sep. 1979, 2936210, DE

(71) Ansøger HOECHST AKTIENGESSELLSCHAFT, Frankfurt/Main, DE.

(72) Opfinder Georg Elsner, DE: Hartfrid Vollmer, DE: Ernst
Reutel, DE.

(74) Fuldmægtig Ingeniørfirmaet Budde, Schou & Co.

(54) Fremgangsmåde til fremstilling
af tertiære phosphiner.

SAMMENDRAG.

3795-80

Tertiære phosphiner med formlen R_3P , hvor R betyder en ligekædet alkylgruppe med 2-4 C-atomer, fremstilles ved omsætning af fosphin med ligekædede monoolefiner, der indeholder 2-4 C-atomer, under tryk og ved forhøjet temperatur i nærværelse af et middel, der danner frie radikaler, idet man i den begyndelsen af omsætningen tilvejebringer en opløsning af den som slutprodukt ønskede tertiære fosphin i et indifferert opløsningsmiddel og udfører omsætningen i den således tilvejebragte opløsning.

Ved denne fremgangsmåde opnås høje rum-tids-udbytter, og fremgangsmåden kan gennemføres ved forholdsvis lave tryk.

UK 144945 B

0

Opfindelsen angår en særlig fremgangsmåde til fremstilling af tertiære phosphiner med den almene formel R_3P , i hvilken R betyder en ligekædet alkylgruppe med 2-4 carbonatomer, ved omsætning af phosphin med en ligekædet monoolefin, der indeholder 2-4 carbonatomer. Omsætningen foregår under forhøjet tryk og ved forhøjet temperatur i nærværelse af et middel, der danner frie radikaler.

De nævnte phosphiner kan eksempelvis anvendes ved fremstilling af brandhæmmende midler, benzinadditiver og insekticider.

Fra DE-PS 899.040 er det blandt andet allerede kendt at omsætte phosphin og aliphatiske monoolefiner i forskellige mængdeforhold ved forhøjet temperatur. Således fås der ifølge denne kendte fremgangsmåde f.eks. ved omsætning af phosphin og buten-1 i molforholdet 1:3, i nærværelse af et peroxid som radikaldanner, forbindelsen triisobutylphosphin i et udbytte på ca. 33% efter en reaktionstid på 16 timer.

Endvidere får man ved denne kendte arbejdsmetode ved bestråling af en blanding af phosphin og isobuten i molforholdet 1:3 i en glasbeholder med ultraviolet lys ved 20°C i 150 minutter forbindelsen triisobutylphosphin i et udbytte på ca. 13,5%.

Ulemper ved denne kendte fremgangsmåde er det for en teknisk metode utilstrækkelige udbytte og dannelsen af stofblandinger, hvis fraskillelse eller adskillelse medfører yderligere problemer.

Fra G.M. Burch et. al., Journal of the Chemical Society, 1963, 1083 ff., er det endvidere kendt at omsætte phosphin og ethylen i molforholdet 1:1 under UV-bestråling. Herved dannes der ganske vist triethylphosphin i godt udbytte (67%, beregnet på anvendt olefin), men rum-tids-udbyttet på $8,9 \times 10^{-5}$ mol/l·h er for ringe for en proces, der skal udnyttes industrielt.

Endvidere er det fra M.M. Rauhut et al., Journal of Organic Chemistry, 1961, 26, 5138 ff., kendt at omsæt-

0 te olefiner med PH_3 under forøget tryk, eventuelt i et opløsningsmiddel, under indvirkning af et middel, der danner frie radikaler. I første række anvendes der herved kun cycliske, langkædede olefiner eller sådanne med forgrenet
5 kæde, hvilke olefiner er flydende under normalbetingelser. Kortkædede olefiner, der er gasformige, f.eks. isobuten, omsættes kun i ringe omfang til tertiære phosphiner såsom triisobutylphosphin.

Det er formålet med den foreliggende opfindelse
10 at overvinde ulemperne ved den kendte arbejdsmetode og at tilvejebringe en fremgangsmåde til fremstilling af kortkædede tertiære phosphiner, der dels giver et for en økonomisk fremstilling af tertiære phosphiner tilstrækkeligt rum-tids-udbytte, men dels også kan gennemføres ved til-
15 strækkeligt lavt tryk til, at omkostningerne til apparatur ikke overstiger moderate beløb.

Det har nu overraskende vist sig, at det nævnte formål kan opnås ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, der er ejendommeligt ved, at man inden begyndelsen af omsætningen af phosphinet med
20 monoolefinen tilvejebringer en opløsning af den som slutprodukt ønskede tertiære phosphin i et indifferent opløsningsmiddel og udfører omsætningen i den således tilvejebragte opløsning.

Fortrinsvis anvender man herved den tertiære phosphin i en mængde på 50 til 500 molprocent, beregnet
25 på PH_3 .

Det er anbefalelsesværdigt at lade omsætningen forløbe ved en temperatur fra 50 til 200°C og ved et begyndelsestryk på 5-25 bar.

Fordelen ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen
30 er som nævnt, at man kan undgå anvendelsen af høje tryk. Samtidig kan dannelsen af de frie radikaler ved temperaturforøgelse fremskyndes således, at der kan opnås væsentligt kortere reaktionstider. Navnlig kan man da ved portionsvis tilsætning af radikalstarteren styre den eksoterme reaktion således, at der i reaktionsbeholderen ikke op-
35 står for høje temperaturer og tryk.

0

Som opløsningsmiddel egner sig f.eks. benzen, toluen eller xylen, og som radikaldanner azoforbindelser, f.eks. azo-bis-isobutyronitril, eller organiske peroxider, f.eks. dibutylperoxid.

5

Den her omhandlede fremgangsmåde belyses nærmere i de følgende udførelseseksempler.

Eksempel 1 (sammenligningseksempel)

10

Til en 80 liters autoklav ledes der PH_3 og ethylen under svagt overtryk. Mængden afmåles således, at der ikke kan overskrides et tryk på 25 bar ved 120°C , idet den kendte van der Waals-konstant lægges til grund. Der beregnes således en udgangsmængde på 15,5 mol PH_3 og 46,5 mol ethylen, svarende til 0,527 kg PH_3 og 1,302 kg ethylen.

15

Derefter tilvejebringes der ved ydre opvarmning en temperaturstigning til ca. 90°C , og der påbegyndes tildosering af starteropløsningen (1 liter pr. time af mættet opløsning af azo-bis-isobutyronitril i toluen). På grund af den eksoterme reaktion, der indtræder, stiger temperaturen til ca. 110°C , medens trykket, der først er steget til 22 bar, langsomt falder. Efter ca. 2 timer afklinger den eksoterme reaktion, således at reaktionstemperaturen på ca. 90°C til ca. 100°C må opretholdes ved ydre opvarmning. Efter ca. 5 timers tildosering af starteropløsningen er trykket i reaktionsbeholderen faldet til ca. 3 bar. Den gaschromatografiske undersøgelse af en prøve viser, at der er dannet en ca. 27 vægtprocents opløsning af triethylphosphin i toluen med kun ringe mængder af mono- og diethylphosphin. Udbyttet andrager, beregnet på PH_3 , 90 vægtprocent, hvilket svarer til et rum-tids-udbytte på $3,5 \times 10^{-2}$ mol/liter·h.

20

25

30

Eksempel 2-5 (ifølge opfindelsen)

35

Den i eksempel 1 beskrevne arbejdsmåde gentages endnu 4 gange, idet reaktionsproduktet hver gang forbliver

0

i autoklaven og tjener som grundlag for den hver gang påfølgende omsætning. Herved viser det sig, at trykket bliver lavere fra forsøg til forsøg, selv om det i reaktionsbeholderen forblivende frie rumfang stadig bliver mindre. Samtidig kan den nødvendige mængde starteropløsning formindskes til halvdelen, uden at omsætningens omfang nedsættes.

Der fås således i alt 26,5 liter af en ca. 39 vægtprocents opløsning af triethylphosphin i toluen, hvilket svarer til et udbytte på 95 vægtprocent, beregnet på PH_3 .

Eksempel 6

Den ifølge eksempel 2-5 fremstillede 39%'s opløsning af triethylphosphin i toluen afkøles til ca. -20°C i en autoklav. Under svagt overtryk tilledes der 1,55 kg PH_3 og 3,9 kg ethylen, hvorpå der opvarmes til ca. 90°C . Herved stiger trykket til ca. 20 bar. Ved indpumpning af en lille mængde af den i eksempel 1 beskrevne starteropløsning initieres reaktionen. Temperaturen stiger hurtigt til ca. 120°C , medens trykket falder hurtigt. I alt tilføres der i løbet af 2 timer 2 liter starteropløsning. Trykket falder mod afslutningen til 2 bar. Gaschromatografisk analyse af produktopløsningen viser, at der foreligger en ca. 47 vægtprocents opløsning af triethylphosphin. Dette svarer til et udbytte på 95 vægtprocent og et rum-tids-udbytte på $2,9 \times 10^{-1}$ mol/liter $\times$ h.

Eksempel 7

Der fremstilles analogt med eksemplerne 1-5 en ca. 50%'s opløsning af tri-n-propylphosphin i toluen ved flere ganges omsætning af hver gang 0,52 kg PH_3 med 2 kg propen i nærværelse af den frie radikaler dannende starter, og den pågældende opløsning tjener som basismateria-

0 le. Derefter gås der frem som beskrevet i eksempel 6,
dvs. at 1,5 kg phosphin og 6 kg propen bringes til om-
sætning. Ved opvarmning til reaktionstemperaturen på 90°C
stiger trykket kun til ca. 20 bar. Reaktionen gennemfØ-
5 res som beskrevet i eksempel 6. Efter ca. 2 timer er tryk-
ket faldet til 2 bar. Analyse af reaktionsopløsningen vi-
ser, at der foreligger en ca. 58 vægtprocents opløsning af
tri-n-propylphosphin i toluen. Dette svarer til et udbyt-
te på 93 vægtprocent og dermed til et rum-tids-udbytte på
10 $2,9 \times 10^{-1}$ mol/liter x h.

Eksempel 8

15 Analogt med angivelserne i eksempel 7 fremstil-
les der ved omsætning af 0,52 kg PH_3 og 2,6 kg buten-1 en
ca. 50%'s opløsning af tri-n-butylphosphin i toluen. Der-
næst ledes der til den således foreliggende opløsning 16,2
kg buten-1 og 2,82 kg PH_3 under svagt tryk. Efter opvarm-
ning til ca. 70°C påbegyndes doseringen af starteropløsning-
20 gen. Ved den eksotherme reaktion stiger temperaturen til
106°C og trykket til 23 bar. Der tildoseres i alt 3 liter
starteropløsning i løbet af 3 timer. Trykket er derefter
faldet til 5 bar (ved 120°C). Efter afkøling udtages der en
prøve, som analyseres gaschromatografisk. Det viser sig, at
25 der foreligger en ca. 67%'s opløsning af tributylphosphin i
toluen, hvilket svarer til en mere end 95%'s omsætning, be-
regnet på buten og PH_3 . Dette høje udbytte af den tertiære
phosphin viser den store fordel ved fremgangsmåden ifølge
opfindelsen i forhold til den kendte tekniks stade. Rum-
30 -tids-udbyttet andrager $7,25 \times 10^{-1}$ mol/liter x h.

0

P a t e n t k r a v .

1. Fremgangsmåde til fremstilling af tertiære phosphiner med den almene formel R_3P , i hvilken R betyder en ligekædet alkylgruppe med 2-4 carbonatomer, ved omsætning af phosphin med en ligekædet monoolefin, der indeholder 2-4 carbonatomer, under forhøjet tryk og ved forhøjet temperatur i nærværelse af et middel, der danner frie radikaler, k e n d e t e g n e t ved, at man inden begyndelsen af omsætningen tilvejebringer en opløsning af den som slutprodukt ønskede tertiære phosphin i et indifferent opløsningsmiddel og udfører omsætningen i den således tilvejebragte opløsning.
2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at man anvender den tertiære phosphin i en mængde på 50 til 500 molprocent, beregnet på PH_3 .
3. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g n e t ved, at man gennemfører omsætningen ved en temperatur fra 50 til $200^{\circ}C$.
- 20 4. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 1-3, k e n d e t e g n e t ved, at man gennemfører omsætningen ved et begyndelsestryk på 5 til 25 bar.

Fremdragne publikationer:
