



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

209177
(11) (B1)

(22) Přihlášeno 11 10 79
(21) (PV 6917-79)

(40) Zveřejněno 28 11 80

(45) Vydáno 01 02 83

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

(75)

Autor vynálezu

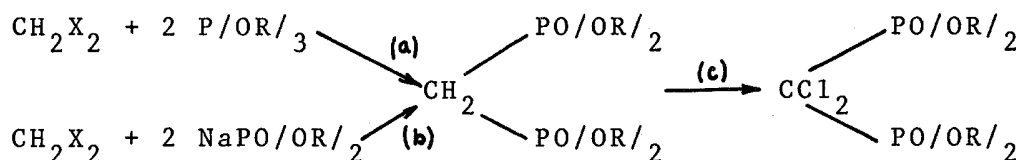
STANĚK JAN RNDr. CSc, HEŘMÁNKOVÁ VĚRA ing.,
INEMAN VÁCLAV a JARÝ JIŘÍ doc. ing. CSc., PRAHA

(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 synthese 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 kłodronové) 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 hydrolysa vroucí koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou, nebo pyrolysa 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).

Schéma

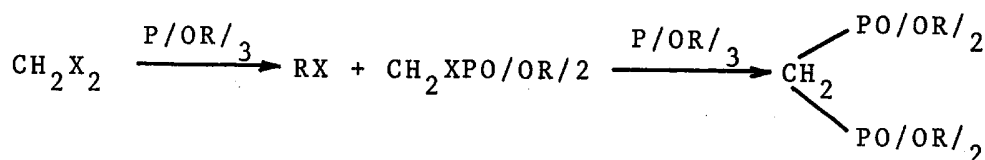


Dosavadní postup výroby tetramethylesteru a tetrakis(1-methylethyl)esteru kyseliny dichlormethylendifosfonové (I) popř. (II) lze shrnout pod obecné Schéma I, kde druhý reakční stupeň (c), chlorace tetraalkylesterů kyseliny methylendifosfonové (III, popř. IV) byla postupem času dovedena takřka k dokonalosti.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

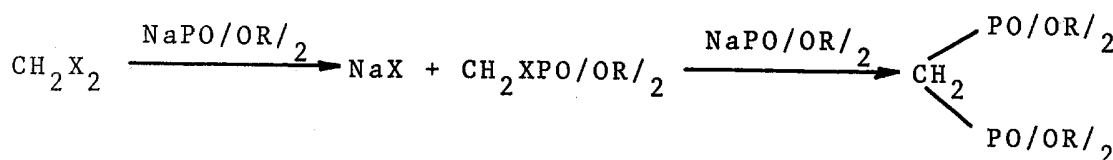


Výchozí surovina pro halogenaci, tetraalkylestery kyseliny methylen difosfonové (III, popř. IV), se připravuje podstatně obtížněji. Michaelis-Arbusovova reakce (a), která u primárních halogenidů probíhá velice snadno, je u dihalogenmethanů spojena se značnými komplikacemi. Výtěžek reakce diiodmethanu 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, při-

čemž 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 pak 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 kyselinou 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 stadiích nepřesáhne celkový výtěžek reakce cca 40 % (Monatsh. Chem. **81**, 202 (1950)), a pro přípravu esterů III a IV není prakticky používána.

Podstata způsobu výroby tetramethylesteru, popřípadě tetrakis(1-methylethyl)esteru kyseliny dichlormethylen difosfonové (I, popř. II) spočívá podle vynálezu v tom, že se na chlorid uhličitý působí trimethylfosfitem, popřípadě tris(1-methylethyl)fosfitem, za podmínek umožňujících radikálovou reakci, nejlépe za ozařování středotlakou rtuťovou výbojkou. Primárně vzniklý dimethylester kyseliny trichlormethylfosfonové (V), popř. bis(1-methylethyl)ester kyseliny trichlormethylfosfonové (VI) reaguje s další molekulou trialkyl-

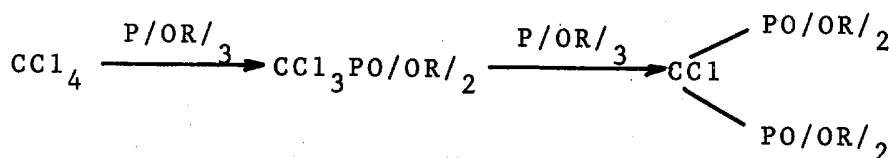
fosfitu za vzniku požadovaného tetramethylesteru I, popř. tetrakis(1-methylethyl)esteru II, které se ze směsi s nadbytečným trimethylfosfitem popř. tris(1-methylethyl)fosfitem, nezreagovaným dialkylesterem V, popř. VI a dalšími produkty izoluje běžnými postupy, jako je např. destilace. Methylochlord, popř. 1-methylethylchlorid, se oddestilovává v průběhu reakce. Záměna druhého atomu chloru je podstatně pomalejší než reakce do prvního stupně; 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), destilujícího 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 klorodrovné.

Struktura krystalického tetrakis(1-methylethyl)esteru kyseliny dichlormethylen difosfonové (II), b.t. 50 °C, vyplynula z elementární ana-

lysy a ze srovnání s autentickým vzorkem (U. S. 3,772,412).

Při ozařování směsi chloridu uhličitého a trimethylfosfitu v poměru cca 1 : 10 středotlakou rtuťovou výbojkou v atmosféře dusíku po dobu 10 hodin při 80 °C se získá cca 40 % tetramethylesteru kyseliny dichlormethylen difosfonové (I). Výtěžek roste postupně s dobou ozařování. Vyšší poměr složek než 10 : 1 (P(OCH₃)₃ : CCl₄) rychlost výrazně nezvyšuje. S rostoucí teplotou rychlost reak-

ce roste, nicméně průběh reakce je uspokojivý i při teplotě laboratoře. Obdobné závislosti platí i pro průběh reakce chloridu uhličitého 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 9,5 ml chloridu uhličitého a 88 g trimethylfosfitu, teplota reakční směsi byla udržována na 75 °C. Sledování množství unikajícího methylchloridu sloužilo k přibližnému odhadu průběhu reakce. Po devítihodinovém ozařování byla reakční směs dělena frakční destilací; po 69 g trimethylfosfitu (50 °C/13 kPa) destiloval dimethylester kyseliny trichlormethylfosfonové

(V) (110 °C při 1,2 kPa; 10,2 g), následovaný tetramethylesterem kyseliny dichlormethylendifosfonové (I) (100 °C/7 Pa; 12,4 g).

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.

Příklad 2

V křemenné aparatuře opatřené ponornou středotlakou rtuťovou výbojkou a zpětným chladičem bylo v atmosféře dusíku smícháno 9,5 ml chloridu uhličitého a 130 g tris(1-methylethyl)fosfitu, teplota reakční směsi byla udržována na 75 °C. Sledováním množství unikajícího 1-methylethylchloridu sloužilo k přibližnému odhadu průběhu reakce. Po sedmihodinovém ozařování byly těkavé složky včetně esteru VI oddestilovány, zbytek stáním prokrytaloval. Získáno bylo 3,9 g (15 %) tetrakis(1-methylethyl)esteru kyseliny dichlormethylendifosfonové (II), b.t. 47 až 50 °C. Pro $C_{13}H_{28}Cl_2O_6P_2$ (413) vypočteno: 37,8 % C, 6,8 % H, 17,2 % Cl, 15,0 % P; nalezeno: 37,9 % C, 7,1 % H, 17,9 % Cl, 14,7 % P.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby tetramethylesteru (I) tetrakis(1-methylethyl)esteru kyseliny dichlormethylendifosfonové (II), vyznačující se tím, že se na chlorid uhličitý působí nadbytkem trimethylfosfitu, popř. tris(1-methylethyl)fosfitu 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 postupem např. destilací.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se chlorid uhličitý a trimethylfosfit v molárním poměru 1 : 5 až 1 : 7 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 chlorid uhličitý a tris(1-methylethyl)fosfit v molárním poměru 1 : 5 až 1 : 7 nechají reagovat při teplotě 70 °C až 90 °C po dobu 6 až 10 hodin.