

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY 97289

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 29.03.76 (P. 188343)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 17.01.77

Opis patentowy opublikowano: 31.10.1980

MKP C07f 9/12

Int. Cl.². C07F 9/12

Twórcy wynalazku: Tadeusz Skwarski, Bogumił Łaszkiewicz, Henryk Struszczyk,
Jacek Dutkiewicz

Uprawniony z patentu : Politechnika Łódzka, Łódź (Polska)

Sposób otrzymywania chloroarylofosforanów

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania chloroarylofosforanów o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku, w którym A, B i C oznaczają grupy chloroarylowe, jak chloro(ksylilowa) lub chloro(krezyłowa), stosowanych głównie do wytwarzania włókien i tworzyw sztucznych o zmniejszonej palności.

Znany z japońskiego opisu patentowego nr 7325240 (1973), sposób otrzymywania chloroarylofosforanów polega na chlorowaniu arylofosforanów w czterochlorku węgla, w obecności promieniowania ultrafioletowego.

Znany jest także sposób otrzymywania chloroarylofosforanów polegający na reakcji chlorofenoli z tlenochlorkiem fosforu w obecności amidów jako katalizatorów. Sposób ten opisany jest w opisie Republiki Federalnej Niemiec, nr 2200089. Inny znany sposób oparty jest o bezpośrednie chlorowanie arylofosforanów w obecności lub bez katalizatorów typu zasad i kwasów Lewisa.

Znany jest również sposób otrzymywania arylofosforanów, który polega na estryfikacji tlenohalogenków fosforu związkami fenolowymi w obecności magnezu jako katalizatora.

Sposób według wynalazku otrzymywania chloroarylofosforanów o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku, w którym A, B i C mają wyżej podane znaczenie, polega na tym, że tlenochlorek fosforu poddaje się działaniu fenoli, zwłaszcza ksylenoli lub krezoli w obecności bezwodnego chlorku wapniowego jako katalizatora, w temperaturze 95–200°C, a następnie otrzymaną mieszaninę poddaje się działaniu chloru w obecności lub bez katalizatorów typu kwasów i zasad Lewisa, jak bezwodny chlorek glinowy lub pirydyna, z udziałem lub bez rozpuszczalników organicznych, na przykład czterochlorku węgla. Reakcję chlorowania w sposobie według wynalazku prowadzi się w temperaturze 20–150°C w ciągu 0,1–10 godzin. Po zakończeniu reakcji chlorowania wydziela się w znany sposób chloroarylofosforany na drodze przemysłu słabym roztworem wodorotlenku sodowego oraz wodą aż do uzyskania odczynu obojętnego, po czym oddestylowuje się rozpuszczalnik, pod zmniejszonym ciśnieniem.

W sposobie według wynalazku z wody po przemysłu mieszaniny poreakcyjnej w wyniku dekantacji lub odparowania można dodatkowo wydzielić chlorofenole, które są cennym surowcem do szeregu syntez, między innymi dodatków zmniejszających palność tworzyw sztucznych.

Sposób według wynalazku pozwala na skrócenie procesu technologicznego, w stosunku do procesu wytwarzania arylofosforanu i jego chlorowania, dzięki wyeliminowaniu etapu przemycania arylofosforanu, w czasie którego do ścieków przechodziły znaczne ilości nieprzereagowanych fenoli.

Dodatkową zaletą sposobu według wynalazku jest możliwość przeprowadzenia całego procesu otrzymywania chloroarylofosforanu bezpośrednio w jednym reaktorze.

Podane poniżej przykłady ilustrują bliżej sposób według wynalazku nie ograniczając jego zakresu.

Przykład I. Do reaktora zaopatrzonego w mieszadło, termometr, bełkotkę do wprowadzania chloru i chłodnicę zwrotną wprowadzono 100 części wagowych technicznych ksilenoli i 0,5 części wagowych bezwodnego chlorku wapniowego oraz 45,5 części wagowych tlenochlorku fosforu. Mieszaninę reakcyjną ogrzewano w ciągu 3 godzin w temperaturze 90–100°C, a następnie podgrzewano ją powoli do 190°C i utrzymywano w tej temperaturze aż do zaprzestania wydzielania się chlorowodoru. Mieszaninę ochłodzono i wprowadzono do niej 400 części objętościowych czterochlorku węgla oraz 0,235 części objętościowych pirydyny, po czym przy ciągłym mieszanii przez mieszaninę reakcyjną przepuszczono w temperaturze 60°C w ciągu 4 godzin 126 części wagowych chloru, a następnie mieszaninę ogrzewano, utrzymując ją w stanie wrzenia przez 1 godzinę. Po zakończeniu chlorowania mieszaninę poreakcyjną przemycano kolejno słabym roztworem wodorotlenku sodowego oraz wodą do uzyskania odczynu obojętnego i wymycia chlorofenoli. Po oddestylowaniu rozpuszczalnika otrzymano chloro(trójksylilo)fosforan w postaci lepkiej cieczy koloru jasnośłomkowego o $n_D^{20} = 1,5546$, lepkości 300 cP i zawartości fosforu 5,32%. Badania w podczerwieni wykazały obecność pasma absorpcyjnego przy częstotliwości 1290 cm^{-1} , charakterystycznego dla ugrupowania P = O oraz pasm absorpcyjnych, w zakresie częstotliwości 1880–1710 cm^{-1} , charakterystycznych dla czteropodstawionego pierścienia benzenowego. Otrzymany produkt nie wykazuje pasma absorpcyjnego charakterystycznego dla grupy wodorotlenowej.

Przykład II. Do aparatury z przykładu I wprowadzono 100 części wagowych technicznych krezoli, 1 część wagową bezwodnego chlorku wapniowego, a następnie 45 części wagowych tlenochlorku fosforu. Otrzymaną mieszaninę ogrzewano w ciągu 3 godzin w temperaturze 100°C, po czym podniesiono temperaturę do 200°C i ogrzewano do chwili zaprzestania wydzielania się chlorowodoru. Po ochłodzeniu wprowadzono 200 części objętościowych czterochlorku węgla oraz 0,12 części objętościowych pirydyny. Przy ciągłym mieszanii w temperaturze 60°C przepuszczano w ciągu 6 godzin 90 części wagowych chloru, a następnie ogrzewano mieszaninę utrzymując ją w stanie wrzenia przez 1 godzinę. Po zakończeniu chlorowania mieszaninę poreakcyjną przemycano słabym roztworem wodorotlenku sodowego, a następnie wodą do uzyskania odczynu obojętnego i wymycia chlorofenoli. Po oddestylowaniu rozpuszczalnika otrzymano chloro(trójkrezylilo)fosforan w postaci lepkiej cieczy koloru jasnośłomkowego o $n_D^{20} = 1,5512$, lepkości 62 cP, gęstości 1,2423 g/cm^3 i zawartości fosforu 7,64%. Badania w podczerwieni wykazały obecność pasma absorpcyjnego przy częstotliwości 1290 cm^{-1} , charakterystycznego dla ugrupowania P = O oraz pasm absorpcyjnych, w zakresie częstotliwości 1870–1720 cm^{-1} , charakterystycznych dla trójpodstawionego pierścienia benzenowego. Otrzymany produkt nie wykazuje pasma absorpcyjnego charakterystycznego dla grupy wodorotlenowej.

Przykład III. Do aparatury z przykładu I wprowadzono 100 części wagowych technicznych ksilenoli, 0,5 części wagowych bezwodnego chlorku wapniowego oraz 45,5 części wagowych tlenochlorku fosforu. Reakcję prowadzono jak w przykładzie I. Po jej zakończeniu ochłodzono zawartość reaktora do temperatury 70°C, po czym w tej temperaturze w ciągu 8 godzin przepuszczano 126 części wagowych chloru. Po zakończeniu tego etapu ogrzewano mieszaninę reakcyjną w temperaturze 100°C w ciągu 2 godzin. Po zakończeniu syntezy do mieszaniny poreakcyjnej wprowadzono 50 części objętościowych czterochlorku węgla ułatwiającego proces wydzielania, a następnie wydzielano produkt jak w przykładzie I. Otrzymano chloro(trójksylilo)fosforan w postaci lepkiej cieczy barwy jasnośłomkowej o $n_D^{20} = 1,5590$ i lepkości 350 cP. Badania w podczerwieni wykazały obecność pasma absorpcyjnego przy częstotliwości 1285 cm^{-1} , charakterystycznego dla ugrupowania P=O. Otrzymany produkt nie wykazuje pasma absorpcyjnego charakterystycznego dla grupy wodorotlenowej.

Przykład IV. Do aparatury z przykładu I wprowadzono 100 części wagowych ksilenoli, 0,5 części wagowych bezwodnego chlorku wapniowego oraz 45,5 części wagowych tlenochlorku fosforu. Reakcję prowadzono jak w przykładzie I. Po jej zakończeniu ochłodzono zawartość reaktora i wprowadzono 200 części objętościowych czterochlorku węgla oraz 0,47 części wagowych bezwodnego chlorku glinowego. Przy ciągłym mieszanii przez mieszaninę reakcyjną przepuszczano w temperaturze 70°C w ciągu 8 godzin 126 części wagowych chloru, a następnie ogrzewano tę mieszaninę w temperaturze wrzenia przez 2 godziny. Po zakończeniu reakcji produkt wydzielano jak w przykładzie I. Otrzymano chloro(trójksylilo)fosforan w postaci lepkiej cieczy barwy jasnośłomkowej o $n_D^{20} = 1,5581$, lepkości 240 cP i zawartości fosforu 4,40%. Badania w podczerwieni wykazały obecność pasma absorpcyjnego przy częstotliwości 1290 cm^{-1} , charakterystycznego dla ugrupowania P=O oraz pasm absorpcyjnych w zakresie częstotliwości 1880–1710 cm^{-1} charakterystycznych dla

czteropodstawionego pierścienia benzenowego. Otrzymany produkt nie wykazuje pasma absorpcyjnego charakterystycznego dla grupy wodorotlenowej.

Przykład V. Do aparatury z przykładu I wprowadzono 100 części wagowych technicznych ksilenoli, 0,5 części wagowych bezwodnego chlorku wapniowego oraz 45,5 części wagowych tlenochlorku fosforu. Reakcję prowadzono jak w przykładzie I. Po zakończeniu reakcji ochładzano zawartość reaktora i wprowadzono 150 części objętościowych czterochlorku węgla. Przy ciągłym mieszaniu przez mieszaninę reakcyjną przepuszczano w temperaturze 70°C w ciągu 4 godzin 126 części wagowych chloru, a następnie ogrzewano tę mieszaninę w temperaturze wrzenia przez 2 godziny. Po zakończeniu reakcji produkt wydzielano jak w przykładzie I. Otrzymano chloro(trójsylilo)fosforan w postaci lepkiej cieczy, barwy jasnosłomkowej o $n_D^{20} = 1,5560$ i lepkości 320 cP. Badania w podczerwieni wykazały obecność pasma absorpcyjnego przy częstotliwości 1290 cm⁻¹, charakterystycznego dla ugrupowania P=O oraz pasm absorpcyjnych w zakresie częstotliwości 1880–1710 cm⁻¹ charakterystycznych dla czteropodstawionego pierścienia benzenowego. Otrzymany produkt nie wykazuje obecności pasma absorpcyjnego charakterystycznego dla grupy wodorotlenowej.

Przykład VI. Do aparatury z przykładu I wprowadzono 322,7 części wagowych technicznych ksilenoli, 0,457 części wagowych bezwodnego chlorku wapniowego oraz 78,1 części wagowych tlenochlorku fosforu. Mieszaninę ogrzewano w ciągu 3 godzin w temperaturze 90–100°C, a następnie powoli podgrzewano mieszaninę reakcyjną do 160°C, wprowadzając w temperaturze 120°C mieszaninę 0,226 części wagowych bezwodnego chlorku wapniowego i 0,142 części wagowych magnezu, w temperaturze 140°C 0,226 części wagowych bezwodnego chlorku wapniowego i 0,170 części wagowych magnezu, w temperaturze 150°C 0,113 części wagowych bezwodnego chlorku wapniowego i 0,056 części wagowych magnezu oraz w temperaturze 160°C 0,254 części wagowych bezwodnego chlorku wapniowego i 0,056 części wagowych magnezu, przyczym w tej temperaturze zawartość przetrzymywano przez 4,5 godziny. Mieszaninę ochładzano i wprowadzano do niej 0,235 części objętościowych pirydyny. Przy ciągłym mieszaniu przepuszczano w temperaturze 60°C w ciągu 4 godzin 126 części wagowych chloru, a następnie ogrzewano mieszaninę utrzymując ją w temperaturze 90°C przez 1 godzinę. Po zakończeniu chlorowania produkt wydzielano jak w przykładzie III. Otrzymano chloro(trójsylilo)fosforan w postaci lepkiej cieczy barwy ciemnosłomkowej o $n_D^{20} = 1,5590$ i lepkości 300 cP. Badania w podczerwieni wykazały obecność pasma absorpcyjnego przy częstotliwości 1285 cm⁻¹, charakterystycznego dla ugrupowania P=O. Otrzymany produkt nie wykazuje pasma absorpcyjnego charakterystycznego dla grupy wodorotlenowej.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania chloroarylofosforanów o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku, w którym A, B i C oznaczają grupy chloroarylowe, jak chloro(ksylilowa) lub chloro(krezyłowa), drogą chlorowania produktu reakcji tlenochlorku fosforu z fenolami, zwłaszcza ksilenolami lub krezolami, w obecności chlorku wapniowego jako katalizatora, z n a m i e n n y t y m, że produkt reakcji tlenochlorku fosforu z fenolami poddaje się działaniu chloru w temperaturze 20–150°C w ciągu 0,1–10 godzin, a następnie po zakończeniu reakcji wydziela się w znany sposób chloroarylofosforany.

2. Sposób otrzymywania chloroarylofosforanów o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku, w którym A, B i C oznaczają grupy chloroarylowe jak chloro(ksylilowa) lub chloro(krezyłowa), drogą chlorowania produktu reakcji tlenochlorku fosforu z fenolami, zwłaszcza ksilenolami lub krezolami, w obecności chlorku wapniowego jako katalizatora, z n a m i e n n y t y m, że produkt reakcji tlenochlorku fosforu z fenolami poddaje się działaniu chloru w obecności katalizatorów typu kwasów i zasad Lewisa, jak bezwodny chlorek glinowy lub pirydyna, w temperaturze 20–150°C w ciągu 0,1–10 godzin, a następnie po zakończeniu reakcji wydziela się w znany sposób chloroarylofosforany.

3. Sposób otrzymywania chloroarylofosforanów o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku, w którym A, B i C oznaczają grupy chloroarylowe, jak chloro(ksylilowa) i chloro(krezyłowa), drogą chlorowania produktu reakcji tlenochlorku fosforu z fenolami, zwłaszcza ksilenolami lub krezolami, w obecności chlorku wapniowego jako katalizatora, z n a m i e n n y t y m, że produkt reakcji tlenochlorku fosforu z fenolami poddaje się działaniu chloru z udziałem rozpuszczalników organicznych, na przykład czterochlorku węgla w temperaturze 20–150°C w ciągu 0,1–10 godzin, a następnie po zakończeniu reakcji wydziela się w znany sposób chloroarylofosforany.

4. Sposób otrzymywania chloroarylofosforanów o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku, w którym A, B i C oznaczają grupy chloroarylowe, jak chloro(ksylilowa) lub chloro(krezyłowa), drogą chlorowania produktu reakcji tlenochlorku fosforu z fenolami, zwłaszcza ksilenolami lub krezolami, w obecności chlorku wapniowego jako katalizatora, z n a m i e n n y t y m, że produkt reakcji tlenochlorku fosforu z fenolami

poddaje się działaniu chloru w obecności katalizatorów typu kwasów i zasad Lewisa, jak bezwodny chlorek glinowy lub pirydyna, z udziałem rozpuszczalników organicznych na przykład czterochloru węgla, w temperaturze 20–150°C w ciągu 0,1–10 godzin, a następnie po zakończeniu reakcji wydziela się w znany sposób chloroarylofosforany.

