

(19) DANMARK



DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENET



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT (11) 143565 B

- (21) Ansøgning nr. 2515/77 (51) Int.Cl.³ C 07 F 9/38
(22) Indleveringsdag 7. jun. 1977
(24) Løbedag 7. jun. 1977
(41) Alm. tilgængelig 10. dec. 1977
(44) Fremlagt 7. sep. 1981
(86) International ansøgning nr. -
(86) International indleveringsdag -
(85) Videreførelsesdag -
(62) Stamansøgning nr. -
(30) Prioritet 9. jun. 1976, 2625767, DE

(71) Ansøger BENCKISER-KNAPSACK GMBH, D-6802 Ladenburg/Neckar, DE.

(72) Opfinder Klaus Sommer, DE: Guenter Raab, DE.

(74) Fuldmægtig Plougmann & Vingtoft Patentbureau.

(54) Fremgangsmåde til fremstilling af
1-aminoalkan-1,1-diphosphonsyrer.

Den foreliggende opfindelse angår en særlig fremgangsmåde til fremstilling af 1-aminoalkan-1,1-diphosphonsyrer.

I tysk patentskrift nr. 10 02 355 er fremstillingen af 1-aminoalkan-1,1-diphosphonsyrer ved omsætning af alkylnitril med phosphor-halogenider beskrevet, idet der dog kun kunne opnås tilfredsstillende udbytter med phosphortribromid.

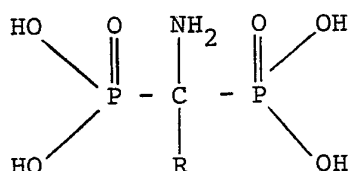
Det er endvidere kendt fra tysk offentliggørelsesskrift nr. 20 48 913 at omsætte nitriler med phosphorsyrer i nærværelse af hydrogenhalogenid.

Begge fremgangsmåder har den ulempe, at der ved den tekniske fremstilling optræder visse apparatmæssige vanskeligheder på grund af phos-

phorhalogenidernes eller hydrogenhalogenidernes stærkt korrosive egenskaber.

Fra tysk fremlæggeskrift nr. 2203340 er det kendt at fremstille l-aminoalkan-1,1-diphosphorsyrer ud fra amider og phosphorsyrling ved omsætning ved temperaturer mellem 120 og 200°C, men ved denne reaktion skal der anvendes phosphorpentoxid, hvilket nødvendiggør særlige forsigtighedsregler, da phosphorpentoxid og phosphorsyrling kan reagere kraftigt under udvikling af fosphin.

Det har nu vist sig, at disse ulemper kan undgås, og at l-aminoalkan-1,1-diphosphorsyrer med den almene formel



hvor R betegner en carbonhydridgruppe med 1 - 12 carbonatomer, på enkel måde kan fremstilles ved omsætning af nitriler med den almene formel R-CN, hvor R har den ovenfor anførte betydning, med phosphorsyrling, hvilken omsætning ifølge opfindelsen udføres i fravær af hydrogenhalogenid og ved temperaturer mellem 140 og 200°C.

Som nitriler kan anvendes aliphatiske, forgrenede eller ligekædede nitriler. Særlig foretrukne nitriler er acetonitril, propionitril, butyronitril og laurylcyanid.

Nitrilerne og phosphorsyrlingen anvendes hensigtsmæssigt i et mol-forhold på ca. 1:2.

En anden mulighed består i at bringe en blanding indeholdende 1 mol nitril, 1,6 mol phosphorsyrling og 0,2 mol pyrophosphorsyrling til omsætning under opvarmning til det nævnte temperaturområde.

Da phosphorsyrling ved temperaturer på 160 - 200°C normalt spaltes i PH₃ og H₃PO₄, kunne det ikke ventes, at der ved disse temperaturer dannes stabile blandinger, der kan omsættes til aminoalkan-1,1-diphosphorsyrer, uden at der derved optræder nævneværdige mængder

PH_3 eller H_3PO_4 . Det må antages, at der foregår adduktdannelse af nitril til phosphorsyrlingen, da der kun afdestillerer en ringe mængde nitril trods betragtelig overskridelse af kogepunktet. F.eks. har acetonitril et kogepunkt på 82°C .

Udbyttet af 1-aminoalkan-1,1-diphosphonsyrer kan yderligere hæves 5 - 10%, når der tilsættes katalytiske mængder Lewis-syrer. Som katalysatorer kan f.eks. anvendes aluminiumchlorid, zinkchlorid, aluminiumbromid og antimonpentachlorid.

Alkali- eller jordalkalimetalsaltene kan fremstilles ved neutralisation af en vandig opslæmning af aminoalkan-1,1-diphosphonsyrerne ved hjælp af alkalimetall- eller jordalkalimetallhydroxider. Alkalimetalsaltene udmærker sig bl.a. ved bedre opløselighed end den frie syre. Opløseligheden er dog i almindelighed tilstrækkelig til, at syrerne kan anvendes enten alene eller i kombination med chelatdannere eller stabilisatorer på de mest forskellige anvendelsesområder, f.eks. ved vandbehandling, i tekstilsektoren og ved papirfremstilling.

Omsætningen kan også foretages i opløsningsmidler. Til dette formål er de aprotiske opløsningsmidler, hvis kogepunkt ligger over 150°C , særlig velegnede, f.eks. tetramethylensulfon, diisopropylsulfon, diglycoldimethylether og diglycoldiethylether.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen belyses nærmere ved nedenstående eksempler:

Eksempel 1.

En blanding af 82 g tør phosphorsyrling og 21 g acetonitril opvarmes i løbet af 1 time til 180°C og holdes i 1 time ved denne temperatur. Den resulterende krystalmasse opvarmes i kort tid med 100 ml vand og frafiltreres. Efter tørring fås 78 g 1-aminoethan-1,1-diphosphonsyre, hvilket svarer til et udbytte på 74,3% af det teoretiske.

Analyse:

Fundet: C 11,9 N 6,7 P 30,1

Beregnet: C 11,72 N 6,83 P 30,21.

Eksempel 2.

I 20,5 g vandfrit acetonitril opløses ved 80°C 82 g vandfri phosphorsyrling og 0,1 g AlCl_3 . Denne blanding opvarmes i løbet af 2 timer til 170°C, hvorved der i tilbagesvalingskøleren kondenseres noget acetonitril. Derpå omrøres blandingen i 1 time ved denne temperatur. Der fås en fast, hvid masse. Denne koges med 100 ml vand, og de hvide krystaller frasuges og eftervaskes med vand.

Efter 3 timers tørring i tørreskab fås 92,5 g l-aminoethan-1,1-diphosphonsyre, hvilket svarer til et udbytte på 90,2% af det teoretiske.

Analyse:

Fundet: C 11,7 N 6,9 P 30,4

Beregnet: C 11,72 N 6,83 P 30,21.

Eksempel 3.

I 133 g acetonitril opløses ved 80°C 482 g phosphorsyrling og 0,5 g AlCl_3 . Denne opløsning dryppes gennem en opvarmelig tildrypnings-tragt under kraftig omrøring til en til 180 - 190°C opvarmet reaktionsbeholder med tilbagesvalingskøler. Efter 1/2 times forløb indtræder krystallisation. Tildrypningshastigheden reguleres på en sådan måde, at temperaturen ligger mellem 170 og 185°C. Efter 2 1/2 times forløb er reaktionen endt. Der oparbejdes som beskrevet i de ovennævnte eksempler.

Udbytte: 523 g, hvilket svarer til 85,0% af det teoretiske.

Eksempel 4.

En blanding indeholdende 1/2 mol acetonitril, 0,8 mol phosphorsyrling og 0,1 mol pyrophosphorsyrling omsættes som beskrevet i eksempel 1.

Udbytte: 76,5 g, hvilket svarer til 74,2% af det teoretiske.

Eksempel 5.

51 g acetonitril og 205 g phosphorsyrling opløses ved 80°C, og denne opløsning hældes i en opvarmet tildrypningstragt. I en reaktionsbeholder med tilbagesvalingskøler og omrører hældes 250 ml tetramethylsulfon som opløsningsmiddel, og der opvarmes til 180°C. Nu tildryppes phosphorsyrling/acetonitril-opløsningen på en sådan måde, at opløsningsmiddeltemperaturen ikke falder under 180°C. Der udskilles et hvidt krystallinsat, som efter endt reaktion og afkøling til stuetemperatur frafiltreres. Det eftervaskes med en ringe mængde vand og med methanol. Efter 3 timers tørring i tørreskab ved 120°C fås 205 g l-aminoethan-1,1-diphosphonsyre, hvilket svarer til et udbytte på 80,4% af det teoretiske.

Eksempel 6.

I et olieopvarmet, emaljeret 2 liters æltekar med tilbagesvalingskøler opvarmes 820 g phosphorsyrling og 210 g acetonitril langsomt til 190°C, hvorved noget acetonitril koger under tilbagesvaling. Den i begyndelsen tyndtflydende reaktionsblanding bliver langsomt viskos og endelig krystallinsk. Efter 2 timers forløb kan et hvidt, smuldrende produkt udtages. Efter vask med methanol/H₂O og tørring ved 120°C i tørreskab fås 809 g l-aminoethan-1,1-diphosphonsyre, hvilket svarer til et udbytte på 78,9% af det teoretiske.

Eksempel 7.

55 g propionitril og 164 g phosphorsyrling opløses i en reaktionsbeholder med omrører og tilbagesvalingskøler ved 80°C. 0,5 g AlCl₃ tilsættes, og denne reaktionsblanding opvarmes til 190°C. Efter 2 timers forløb udrøres den dannede hvide masse med 60°C varmt vand, tilsættes ethanol efter afkøling til stuetemperatur, frasuges, eftervaskes med ethanol og tørres i tørreskab ved 110°C til konstant vægt. Der fås 158 g l-aminopropan-1,1-diphosphonsyre.

Analyse:

Fundet: C 17,0 N 6,5 P 28,3
Beregnet: C 16,45 N 6,39 P 28,28.

Eksempel 8.

36,3 g laurinsyrenitril smeltes ved 80°C med 33 g phosphorsyriling og 0,1 g AlCl₃, opvarmes til 180°C og holdes i 1 time ved denne temperatur. Den resulterende faste hvide masse udrøres efter afkøling til stuetemperatur med en vand-methanol-blanding, frasuges, vaskes grundigt med methanol og tørres ved 80°C over P₂O₅ i et vakuumtørreskab til konstant vægt. Der fås 55,4 g 1-aminododecan-1,1-diphosphonsyre, hvilket svarer til 80,2% af det teoretiske.

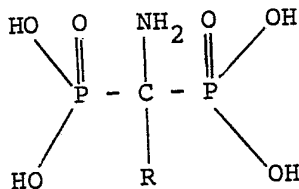
Analyse:

Fundet: C 41,8 N 4,2 P 18,0

Beregnet: C 41,74 N 4,06 P 17,94.

Patentkrav.

Fremgangsmåde til fremstilling af 1-aminoalkan-1,1-diphosphonsyrer med den almene formel



hvor R betegner en carbonhydridgruppe med 1 - 12 carbonatomer, ved hvilken nitriler med den almene formel R-CN, hvor R har den ovenfor anførte betydning, omsættes med phosphorsyriling, k e n d e t e g n e t ved, at omsætningen udføres i fravær af hydrogenhalogenid og ved temperaturer mellem 140 og 200°C.

Fremdragne publikationer:

Tyske fremlæggeskrifter nr. 2203340, 2203366
Tysk offentliggørelsesskrift nr. 2048913.