



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е
ИЗОБРЕТЕНИЯ
К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(11) 722916

(61) Дополнительное к авт. свид-ву -

(22) Заявлено 02.03.78 (21) 2585005/23-04

с присоединением заявки № -

(23) Приоритет -

Опубликовано 25.03.80. Бюллетень № 11

Дата опубликования описания 28.03.80

(51) М. Кл.²
С 07 F 9/11

(53) УДК 547.26'
'118.07
(088.8)

(72) Авторы
изобретения

В. П. Чернышев, В. П. Покатун, Г. А. Андреева,
Р. П. Буланкин, А. И. Бурков, Ф. Г. Сафина и Н. Н. Дикая

(71) Заявитель

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ТРИМЕТИЛФОСФАТА

1

Изобретение относится к химии фосфорорганических соединений, а именно к новому способу получения триметилфосфата, который является полупродуктом в синтезе гербицида дипиридилфосфата.

Известен способ получения триалкилфосфатов путем взаимодействия хлорокси фосфора со спиртами [1]. Выделяющийся при этом хлористый водород разлагает образующиеся триалкилфосфаты на диалкилфосфористую кислоту и хлористый алкил.

В результате протекания этого побочного процесса выход триметилфосфата составляет только 40%. Для предотвращения разложения триметилфосфата используют различные методы, заключающиеся, в основном, в удалении хлористого водорода из сферы реакции.

Известен способ удаления хлористого водорода путем продувания через реакционную массу инертного газа и отвода образующейся смеси хлористый водород-инертный газ [2].

2

В качестве инертного газа используют азот, воздух, этилен, метан, этан. Так как хлористый водород не удаляется из реакционной массы мгновенно и полностью, то этим методом удается лишь частично предотвратить разложение триметилфосфата (выход до 87%). Недостатком способа является также большой расход инертного газа и трудность выделения из него хлористого водорода. Удаление хлористого водорода в вакууме [3] также полностью не предотвращает разложения триметилфосфата (выход до 85%).

Наиболее близким к предлагаемому является способ получения триметилфосфата путем взаимодействия хлорокси фосфора и метанола. Для связывания хлористого водорода в реакционную массу подают газообразный аммиак [4].

Недостатком способа является то, что аммиак реагирует с хлорокисью фосфора и другими хлорсодержащими производными фосфорной кислоты с образованием соответствующих амидов, снижая тем самым

выход триметилфосфата и загрязняя его (выход до 85%).

Цель изобретения - увеличение выхода триметилфосфата.

Цель достигается тем, что хлорокись фосфора подвергают взаимодействию с метанолом в присутствии метилата натрия при температуре от -20 до $+20^{\circ}\text{C}$ и pH среды 5,0-8,0.

Процесс желательнее проводить в среде органического растворителя.

Предлагаемый способ позволяет увеличить выход триметилфосфата до 96-99%.

Способ осуществляют следующим образом.

Хлорокись фосфора, метанол и метилат натрия смешивают в растворителе при температуре от -20 до $+20^{\circ}\text{C}$ и pH среды 5,0 - 8,0. После окончания реакции триметилфосфат выделяют обычными методами.

Применяют метанольные растворы метилата натрия с концентрацией 10 - 30 вес.%. Оптимальная концентрация метилата натрия составляет 20-25 вес.%. При более низких концентрациях метилата натрия (< 10 вес.%), увеличиваются затраты на регенерацию метанола, а при более высоких (> 30 вес.%) - возрастает вязкость раствора и, следовательно, уменьшается интенсивность, массо- и теплопередачи, что приводит к местным перегревам и возрастанию скорости побочных процессов.

При температуре ниже -20°C возрастает вязкость системы, что приводит к ухудшению показателей процесса, как это описано выше. Кроме того, скорость реакции уменьшается, время процесса увеличивается и возрастают затраты на охлаждение. При температуре выше 20°C заметно возрастает скорость побочных процессов и выход триметилфосфата падает. В интервале температур от -20 до $+20^{\circ}\text{C}$ побочные процессы не идут в заметной степени и выход продукта достигает 98%. В процессе реакции между хлорокисью фосфора, метанолом и метилатом натрия в качестве побочного продукта образуется хлористый натрий, который не вызывает разложения триметилфосфата.

Большую роль в подавлении побочных процессов играет pH среды, значение которого поддерживается 5,0-8,0. При pH меньше 5 идет разложение триметилфосфата кислотными примесями и хлористым водородом.

При pH больше 8 идет разложение триметилфосфата метилатом натрия и щелочью. Оптимальное значение pH составляет 6,5 - 7,5.

Пример 1. В четырехгорлую колбу, снабженную мешалкой, термометром, обратным холодильником и двумя капельными воронками, одновременно приливают 15,3 г хлорокиси фосфора и 65,6 г 25%-ного раствора метилата натрия в метаноле при температуре 5°C и pH 7,0. После добавления реагентов температуру поднимают до комнатной, приливают 75 мл воды и экстрагируют триметилфосфат тремя порциями по 60 мл хлороформа. Хлороформенные слои объединяют и отгоняют смесь хлороформа и метанола под атмосферным давлением, а остаток выдерживают при 80°C и 25 мм рт.ст.

Получают 13,8 г (98%) триметилфосфата с содержанием основного вещества 99 вес.% т.кип. $193-194^{\circ}\text{C}/760$ мм рт.ст.
 n_D^{20} 1,3963; d_4^{20} 1,2140.

Пример 2. В четырехгорлую колбу, снабженную мешалкой, термометром, обратным холодильником и двумя капельными воронками, приливают 15,3 г хлорокиси фосфора и 54,6 г 30%-ного раствора метилата натрия в метаноле при температуре -20°C и pH 5. После добавления реагентов температуру поднимают до комнатной, фильтруют и осадок промывают 10 мл метанола. Из фильтрата отгоняют метанол и получают 18,3 г кубового остатка, который растворяют в 14,6 г воды. Из водного раствора триметилфосфат экстрагируют тремя порциями хлороформа по 16 мл. Хлороформенные слои объединяют и отгоняют хлороформ под атмосферным давлением, а остаток выдерживают при температуре 80°C и 25 мм рт.ст. Получают 13,3 г (95%) триметилфосфата с содержанием основного вещества 99 вес.%. Т. кип. $193-194^{\circ}\text{C}/760$ мм рт.ст.
 n_D^{20} 1,3963, d_4^{20} 1,214.

Пример 3. Смешивают 15,3 г хлорокиси фосфора и 164 г 10% метанольного раствора метилата натрия при температуре -10°C и pH 8. После окончания реакции обрабатывают, как указано в примере 2. Получают 13,5 г (96%) триметилфосфата с содержанием основного вещества 99 вес.%. Т.кип. $193-194^{\circ}\text{C}/760$ мм рт.ст.
 n_D^{20} 1,3963, d_4^{20} 1,214.

Пример 4. Смешивают 15,3 г хлорокиси фосфора и 328 г 5%-ного ме-

танольного раствора метилата натрия при температуре -30°C и pH 4. После окончания реакции обрабатывают, как указано в примере 2. Получают 12,2 г (87%) триметилфосфата с содержанием основного вещества 99 вес.% Т.кип. $193-194^{\circ}\text{C}/760$ мм рт.ст.
 $n_{\text{D}}^{20} 1,3963, d_4^{20} 1,214.$

Пример 5. Смешивают 15,3 г хлорокиси фосфора и 46,9 г 35%-ного метанольного раствора метилата натрия при 30°C и pH 9. Обрабатывают, как описано в примере 1. Получают 12,3 г (88%) триметилфосфата с содержанием основного вещества 99 вес.% Т. кип $193-194^{\circ}\text{C}/760$ мм рт.ст.
 $n_{\text{D}}^{20} 1,3963, d_4^{20} 1,214.$

Пример 6. Смешивают 15,3 г хлорокиси фосфора и 16,4 г метилата натрия в гексане при температуре -20°C и pH 7. После окончания реакции обрабатывают, как указано в примере 1. Получают 13,3 г (95%) триметилфосфата с содержанием основного вещества 99 вес.% Т.кип $193-194^{\circ}\text{C}/760$ мм рт.ст.
 $n_{\text{D}}^{20} 1,3963, d_4^{20} 1,2140.$

Пример 7. Смешивают 15,3 г хлорокиси фосфора и 16,4 г метилата натрия в бензоле при 10°C и pH 7.

После окончания реакции обрабатывают, как указано в примере 1. Получают

13,3 (9,5%) триметилфосфата с содержанием основного вещества 99 вес.%.
 Т.кип. $193-194^{\circ}\text{C}/760$ мм;
 $n_{\text{D}}^{20} 1,3963, d_4^{20} 1,2140.$

Ф о р м у л а и з о б р е т е н и я

1. Способ получения триметилфосфата путем взаимодействия хлорокиси фосфора и метанола, отличающийся тем, что, с целью увеличения выхода целевого продукта, процесс проводят в присутствии метилата натрия при температуре от -20 до $+20^{\circ}\text{C}$ и pH среды 5,0-8,0.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что процесс проводят в среде органического растворителя.

Источники информации,

принятые во внимание при экспертизе

1. Нифантьев Э. Е. Химия фосфорорганических соединений. Изд-во МГУ, 1971, с. 149.

2. Патент США № 3053879, кл. 260-461, опублик. 1962.

3. Патент США № 3079419, кл. 260-461, опублик. 1963.

4. Chemical Abstracts, 1936, 30, 5591 (прототип).

Составитель М. Красновская

Редактор З. Шубенко

Техред М. Келемеш

Корректор М. Вигула

Заказ 941/18

Тираж 495

Подписное

ЦНИИПИ Государственного комитета СССР

по делам изобретений и открытий

113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ИИП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4