



AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 07 F / 258 090 2

(22) 16.12.83

(44) 22.05.85

(71) Akademie der Wissenschaften der DDR, 1199 Berlin, Rudower Chaussee 5, DD

(72) Ludewig, Dörte, Dr. rer. nat.; Eiserbeck, Wolfgang, Dr. rer. nat.; Feike, Egbert, Dr. rer. nat., DD

(54) Verfahren zur Herstellung reiner Alkyl- oder Aryldiester der phosphorigen Säure

(57) Erfindungsbetreff ist ein Herstellungsverfahren reiner Alkyl- oder Aryldiester der phosphorigen Säure aus äquimolaren Gemischen von Phosphorigsäuremono- und -diestern. Erfindungsziel ist ein ökonomischeres Herstellen reiner Alkyl- oder Aryldiester der phosphorigen Säure aus äquimolaren Gemischen von Phosphorigsäuremono- und -diestern. Erfindungsaufgabe ist die Entwicklung eines Verfahrens, mit dem aus äquimolaren Gemischen von Phosphorigsäuremono- und -diestern, vorzugsweise aus Gemischen von Monoester und Diester sekundärer, tertiärer oder aromatischer Alkohole, die Herstellung reiner Alkyl- oder Aryldiester der phosphorigen Säure in technisch einfacher Weise möglich ist. Erfindungsgemäß wird das äquimolare Gemisch von Phosphorigsäuremono- und -diestern, vorzugsweise das Gemisch von Monoester und Diester sekundärer, tertiärer oder aromatischer Alkohole, gelöst in inertem organischen Lösungsmittel, mit Ammoniakgas bei 20 °C bis 50 °C behandelt. Das nach der Behandlung ausgefallene NH_4 -monoestersalz der H_3PO_3 wird abgetrennt und aus der Lösung der Phosphorigsäurediester isoliert.

Erfindungsanspruch:

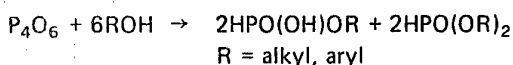
Verfahren zur Herstellung reiner Alkyl- oder Aryldiester der phosphorigen Säure aus äquimolaren Gemischen von Phosphorigsäuremonoestern und Phosphorigsäurediestern, **gekennzeichnet dadurch**, daß man das äquimolare Gemisch von Phosphorigsäuremonoester und Phosphorigsäurediester, vorzugsweise das äquimolare Gemisch von Monoester und Diester sekundärer, tertiärer oder aromatischer Alkohole, gelöst in einem gegenüber dem Estergemisch inerten organischen Lösungsmittel, vorzugsweise Chloroform, Benzen, 1,4-Dioxan, mit Ammoniakgas bei einer Temperatur zwischen 20° und 50°C behandelt, das nach der Behandlung ausgefallene Ammoniummonoestersalz der phosphorigen Säure abtrennt und aus der Lösung von Phosphorigsäurediester in an sich bekannter Weise isoliert.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung reiner Alkyl- und Aryldiester der phosphorigen Säure aus äquimolaren Gemischen von Phosphorigsäuremonoestern und Phosphorigsäurediestern. Die Phosphorigsäurediester sind u. a. als Zwischenprodukte zur Herstellung von Pflanzenschutz-, Flammenschutz- und Textilveredlungsmitteln einsetzbar.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Äquimolare Gemische von Phosphorigsäuremonoestern und Phosphorigsäurediestern lassen sich nach DD-PS 87572 durch Alkoholyse von Phosphor(III)-oxid nach der Bruttogleichung



herstellen. Eine Trennung der Estergemische ist jedoch nicht vorgesehen.

Nach US-PS 3.555.125 sollen die Phosphorigsäureester-Gemische durch Destillation trennbar sein. HEINZ [Pure Appl. chem. 44, (1975)] beschreibt dagegen, daß Phosphorigsäurediester sekundärer und tertiärer Alkohole bereits bei 50°C unter dem Einfluß der sauer reagierenden Monoester zu Olefinen, Ethern und phosphoriger Säure zersetzt werden.

Nach DD-PS 108.755 sind reine Phosphorigsäuredialkylester, auch sekundärer Alkohole, durch Umsetzung von gasförmigem Phosphor(III)-oxid und einem gasförmigen Alkohol im Molverhältnis Phosphor(III)-oxid zu Alkohol von 1 zu größer 8 herstellbar. Die Nachteile dieses Verfahrens sind, daß ein Überschuß an Alkohol eingesetzt werden muß, wodurch eine zusätzliche Trennoperation erforderlich wird, der bei Vakuumverfahren auftretende hohe technische Aufwand und der zusätzliche Energieverbrauch für die Verdampfung der Alkohole und des Phosphor(III)-oxids. Weiterhin wirkt sich nachteilig aus, daß die Herstellung von Diestern aromatischer Alkohole aufgrund der hohen Siedepunkte der Diester nicht möglich ist.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist ein ökonomischeres Herstellen reiner Alkyl- oder Aryldiester der phosphorigen Säure aus äquimolaren Gemischen von Phosphorigsäuremonoestern und Phosphorigsäurediestern.

Die technische Aufgabe, die durch die Erfindung gelöst wird

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zu entwickeln, mit dem es möglich ist, aus äquimolaren Gemischen von Phosphorigsäuremonoestern und Phosphorigsäurediestern, vorzugsweise aus äquimolaren Gemischen von Monoester und Diester sekundärer, tertiärer oder aromatischer Alkohole, reine Alkyl- oder Aryldiester der phosphorigen Säure in technisch einfacher Weise herzustellen.

Merkmale der Erfindung

Es wurde ein Verfahren zur Herstellung reiner Alkyl- oder Aryldiester der phosphorigen Säure aus äquimolaren Gemischen von Phosphorigsäuremonoestern und Phosphorigsäurediestern gefunden.

Dieses Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man das äquimolare Gemisch von Phosphorigsäuremonoestern und Phosphorigsäurediestern, vorzugsweise das äquimolare Gemisch von Monoester und Diester sekundärer, tertiärer oder aromatischer Alkohole, gelöst in einem gegenüber dem Estergemisch inerten organischen Lösungsmittel, vorzugsweise Chloroform, Benzen, 1,4-Dioxan, mit Ammoniakgas bei einer Temperatur zwischen 20° und 50°C behandelt, das nach der Behandlung ausgefallene Ammoniummonoestersalz der phosphorigen Säure abtrennt und aus der Lösung der Phosphorigsäurediester in an sich bekannter Weise isoliert. Die Fällung des Monoestersalzes ist vollständig, wenn keine Wärmeentwicklung mehr auftritt und die Lösung neutral reagiert. Die Ammoniummonoalkyl- bzw. -monoarylphosphite fallen quantitativ als weiße, voluminöse Niederschläge aus und lassen sich gut von den die Diester enthaltenden Reaktionslösungen abfiltrieren. Nach Waschen mit Ether und Trocknen, z. B. über Phosphorpentoxid, liegen die Estersalze als feine, pulvrige, weiße Feststoffe vor. Nach dem Abtrennen der Monoester als Ammoniumsalze werden die Diester aus dem Filtrat durch Vakuumdestillation bei Sumpftemperaturen unter 200°C in reiner Form gewonnen. Die von HEINZ beschriebenen Zersetzungsreaktionen treten bei dem erfindungsgemäßen Verfahren nicht auf.

Im Normalzustand fester Diester werden nach Abtrennen der Monoestersalze und gegebenenfalls der Lösungsmittel nicht auf dem Wege der Destillation, sondern vorteilhaft durch Umkristallisieren, z. B. aus Ether, gereinigt.

³¹P-NMR und naßchemische Untersuchungen ergaben, daß die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Ammoniumestersalze und Diester sekundärer, tertiärer und aromatischer Alkohole in sehr reiner Form vorliegen.

Ausführungsbeispiele

Das erfindungsgemäße Verfahren wird durch folgende Ausführungsbeispiele noch näher erläutert, wobei die Erfindung aber nicht auf diese Beispiele beschränkt ist.

Beispiel 1

In einem Reaktionsgefäß, versehen mit Rührer, Tropftrichter und Thermometer, werden bei einer Anfangstemperatur von 20°C zu einer Lösung von 37,3 g (0,62 mol) Isopropanol in 10 ml Chloroform unter starkem Rühren innerhalb von 45 min 22,0 g (0,1 mol) Phosphor(III)-oxid getropft. Die Temperatur erhöht sich während der Umsetzung auf 70°C und sinkt während des Nachrührens (30 Minuten) wieder auf Zimmertemperatur ab. In die Lösung wird unter starkem Rühren und Kühlen (T < 30°C)

Nach Abfiltrieren des Ammoniummonoisopropylphosphits und Abziehen des Chloroforms werden in der anschließenden Vakuumdestillation 32,1 g Phosphorigsäurediisopropylester erhalten.

Phosphorigsäure-di-isopropylester	$K_p^{400\text{ Pa}}$	= 37 °C
	n_D^{20}	= 1,4083
Ammoniummonoisopropylphosphit	F_p	= 127–30 °C

Beispiel 2

In einem Reaktionsgefäß, versehen mit Rührer, Tropftrichter und Thermometer, werden 45,9 g (0,62 mol) tert. Butanol unter Rühren und Kühlen innerhalb von 70 Minuten kontinuierlich 22,0 g (0,1 mol) Phosphor(III)-oxid getropft. Die Temperatur wird durch Kühlung unter 30 °C gehalten und die Reaktionslösung 30 Minuten bei Zimmertemperatur nachgerührt. Anschließend wird die Reaktionslösung mit 50 ml Benzen verdünnt und unter starkem Rühren und Kühlen ($T < 30^\circ\text{C}$) Ammoniak in die Lösung eingeleitet. Wenn keine Wärmeentwicklung mehr auftritt und die Lösung neutral ist, wird das ausgefallene Ammonium-tert.-butylphosphit abgesaugt, das Benzen abgezogen und der Phosphorigsäure-di-tert.-butylester im Ölpumpenvakuum destilliert. (Ausbeute: 38,2 g)

Phosphorigsäure-di-tert.-butylester	$K_p^{333\text{ Pa}}$	= 57 °C
	n_D^{20}	= 1,4183
Ammonium-tert.-butylphosphit	F_p	= 150–53 °C

Beispiel 3

In einem Reaktionsgefäß, versehen mit Rührer, Tropftrichter und Thermometer, werden zu einer Lösung von 56,5 g (0,6 mol) Phenol in 30 ml Benzen unter Rühren und Kühlen innerhalb von 30 Minuten 22,0 g (0,1 mol) Phosphor(III)-oxid getropft. Die Temperatur der Reaktionslösung wird durch Kühlen unter 40 °C gehalten. Nach Zutropfen des Phosphor(III)-oxids wird noch 30 Minuten bei Zimmertemperatur nachgerührt. Anschließend wird die Reaktionslösung unter starkem Rühren und Kühlen ($T < 40^\circ\text{C}$) mit Ammoniak gesättigt. Nach ca. 60 Minuten, wenn keine Wärmeentwicklung mehr auftritt und die Lösung neutral ist, wird das ausgefallene Ammoniummonophenylphosphit abfiltriert, das Benzen abgezogen und der Phosphorigsäure-di-phenylester im Vakuum destilliert. (Ausbeute: 43,1 g)

Phosphorigsäure-di-phenylester	$K_p^{27\text{ Pa}}$	= 143–5 °C
	n_D^{20}	= 1,5567
Ammoniummonophenylphosphit	F_p	= 175–7 °C