



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **224 321 A1**

4(51) C 07 F 9/38

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

| | | | | | |
|------|-----------------------|------|----------|------|----------|
| (21) | WP C 07 F / 263 652 5 | (22) | 29.05.84 | (44) | 03.07.85 |
|------|-----------------------|------|----------|------|----------|

(71) VEB Agrochemie Piesteritz, 4602 Wittenberg-Piesteritz, Straße der Neuerer 126; DD

(72) Kurze, Rolf, Dr. Dipl.-Chem.; Piske, Barbara, Dipl.-Chem.; Ober, Dieter; Dipl.-Chem.; Auer, Heidrun; Sandau, Christine, DD

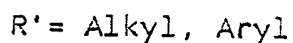
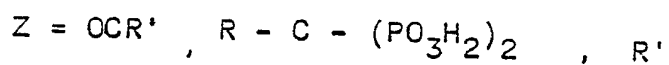
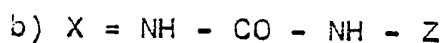
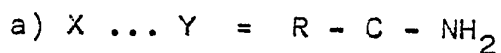
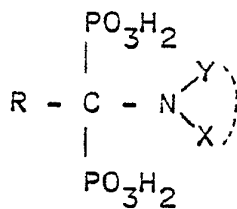
(54) Verfahren zur Herstellung substituierter Aminoalkandiphosphonsäure

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung substituierter Aminoalkandiphosphonsäure, vorzugsweise von N(1,1-Diphosphonoalkyl)acylamidin. Ziel und Aufgabe der Erfindung ist es, ein ökonomisch und technologisch günstiges Verfahren auf der Grundlage billiger und chlorfreier Ausgangskomponenten zu entwickeln, wobei hohe Ausbeuten erreicht werden sollen. Es wurde gefunden, daß die gewünschten Verbindungen entstehen, wenn P_4O_x ($x = 6 - 9$) mit einer Carbonsäure, Harnstoff bzw. einem Harnstoffderivat in Gegenwart eines Lösungsmittels im Molverhältnis P_4O_x :Carbonsäure:Harnstoff(derivat):Lösungsmittel = 1:1:1:10 bis 1: < 4:2:20 bei Temperaturen $\leq 50^\circ C$ vermischt und auf Temperaturen von $60-130^\circ C$ erwärmt und dabei oder anschließend das eingesetzte Lösungsmittel abgetrennt wird.

Verfahren zur Herstellung substituierter Aminoalkandiphosphonsäure

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung substituierter Aminoalkandiphosphonsäure, vorzugsweise von N(1,1-Diphosphonoalkyl)acylamidin vom Typ



Verschiedene N-haltige Diphosphonsäuren, u.a. auch das erfindungsgemäß hergestellte N(1,1-Diphosphonoethyl)-acetamidin sind gute Komplexbildner, Härtestabilisatoren und Korrosionsschutzinhibitoren.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Gemäß DOS 2.316.396 entsteht N(1,1-Diphosphonoethyl)-acetamidin aus Harnstoff oder Acetylharnstoff mit H_3PO_3 oder einem Gemisch aus PCl_3 und der zur Bildung der H_3PO_3 erforderlichen Menge Wasser und Acetylchlorid. Acetylchlorid ist für großtechnische Umsetzungen unter den angegebenen Umsetzungsbedingungen eine ungeeignete Verbindung. Es entstehen auf Grund des niedrigen Siedepunktes große Verluste, die durch die bei der Umsetzung der Reaktionskomponenten freiwerdenden Mengen an CO_2 und HCl noch vergrößert werden. Es werden so unter den im erfindungsgemäßen Teil beschriebenen leicht realisierbaren technologischen Bedingungen nur niedrige Ausbeuten am erwünschten Zielprodukt erhalten ($\leq 10\%$). Es wurde bereits vorgeschlagen, für die Darstellung substituierter Alkandiphosphonsäure und Ureidoalkandiphosphonsäure P_4O_x ($x = 6 - 9$), Carbonsäure und Harnstoff bzw. Harnstoffderivate im Molverhältnis $1 : \geq 4 : > 0,5$ bis 3 zur Reaktion zu bringen. Der Anteil an N(1,1-Diphosphonoalkyl)acylamidin ist aber unter den angegebenen Reaktionsbedingungen gering ($< 10\%$).

Ziel der Erfindung

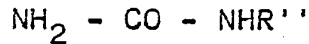
Ziel der Erfindung ist es, ein ökonomisch und technologisch günstiges Verfahren zur Herstellung von substituierter Aminoalkandiphosphonsäure, vorzugsweise von N(1,1-Diphosphonoalkyl)acylamidin zu entwickeln.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, diese in hohen Ausbeuten aus billigen Ausgangskomponenten und einer chlorfreien P(III)-Komponente herzustellen.

Es wurde gefunden, daß die gewünschten Verbindungen entstehen, wenn P_4O_x ($x = 6 - 9$, vorzugsweise 6) mit einer

Carbonsäure R-COOH, vorzugsweise Essigsäure, und Harnstoff oder einem Harnstoffderivat



für

R'' = R' , OCR', H

R' = Alkyl, Aryl

vorzugsweise Acylharnstoff in Gegenwart eines Lösungsmittels im Molverhältnis P_4O_x : Carbonsäure : Harnstoff (derivat) : Lösungsmittel = 1 : 1 : 1 : 10 bis 1 : <4 : 2 : 20 bei Temperaturen $\lesssim 50^\circ\text{C}$, vorzugsweise bei Zimmertemperatur, im Laufe von etwa 10 - 30 min vermischt, gegebenenfalls vorhandene Verunreinigungen wie Phosphorsuboxide, gelber Phosphor abfiltriert werden, die erhaltene Reaktionslösung auf Temperaturen von $60 - 130^\circ\text{C}$, vorzugsweise $70 - 110^\circ\text{C}$, erwärmt wird und dabei oder anschließend eingesetzte Lösungsmittelkomponenten abgetrennt, vorzugsweise abdestilliert werden sowie noch vorhandene POP-Bindungen durch die Zugabe von Wasser oder wässrigen Lösungen hydrolysiert werden.

Zweckmäßigerweise erfolgt die Umsetzung der Reaktionspartner in einem temperierbaren Rührwerksbehälter, der mit Rückflußkühler, Temperaturanzeige und Dosiervorrichtungen versehen ist. Unter Feuchtigkeitsausschluß werden die einzelnen Reaktionskomponenten vorzugsweise zu vorgelegtem Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch im gewünschten Molverhältnis zudosiert und dabei die Temperatur auf $\lesssim 50^\circ\text{C}$, vorzugsweise Zimmertemperatur, gehalten. Unter ständigem Rühren und Wärmezufuhr erfolgt die Umsetzung, wobei bei Temperaturen zwischen 60 und 80°C die Zähigkeit durch die Bildung polymerer Strukturen mit P-C-P-Bindungen zunimmt. Durch eine Temperaturerhöhung bis auf etwa 130°C , vorzugsweise 110°C , wird eine Vervollständigung der Umlagerung der noch vorhandenen P(III)-Verbindungen erreicht, wobei als gasförmige Reaktionskomponente CO_2 entweicht.

Nach Abdestillation noch vorhandener Lösungsmittelkomponenten, gegebenenfalls durch Anlegen von Unterdruck, erhält man in der Regel das Endprodukt als Feststoff. Letzteres besteht teilweise noch aus Produkten mit vorzugsweise P-O-P-Bindungen, welche sich leicht durch Zugabe von Wasser hydrolysieren lassen.

Bei Einsatz der technisch leicht verfügbaren und sehr billigen Reaktionskomponenten Essigsäure und Harnstoff erhält man in hohen Ausbeuten vorzugsweise N(1,1-Diphosphonoethyl)acetamidin. Als Nebenprodukte entstehen je nach den gewählten Umsetzungsbedingungen gewisse Anteile an Acetylharnstoffdiphosphonsäure und Ureidobis-alkandiphosphonsäure. Das Reaktionsgemisch besitzt eine hohe Wasserlöslichkeit.

Der Vorteil des Verfahrens besteht in der Darstellung substituierter Aminoalkandiphosphonsäure, vorzugsweise von N(1,1-Diphosphono)acylamidin unter technologisch einfach zu realisierenden Bedingungen.

Das Verfahren wird durch nachfolgende Beispiele beschrieben.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

In einem temperierbaren Rührwerksbehälter mit Rückflußkühler, Temperaturanzeige und Dosiervorrichtungen werden zu dem vorgelegten Lösungsmittel Dioxan bei Zimmertemperatur unter Stickstoffatmosphäre P_4O_6 , Essigsäure und Acetylharnstoff innerhalb 15 min zudosiert. Das Molverhältnis der Komponenten P_4O_6 : Essigsäure : Acetylharnstoff : Dioxan beträgt 1 : 1 : 1 : 10. Es entsteht eine trübe Reaktionslösung, die bei Temperaturen zwischen 70 und 75 °C sich zu einem gelblichen Reaktionsprodukt unter CO_2 -Entwicklung umwandelt. Bei Temperaturen um 100 °C wird eine Vervollständigung der Umlagerung der in der Lösung vorhandenen P(III)-Anteile vorgenommen.

Die eingesetzte Lösungsmittelkomponente wurde bei Temperaturen $< 100^{\circ}\text{C}$ durch Anlegen von Vakuum mittels einer Wasserringpumpe entfernt. Es ließ sich ein gelbfärbtes poröses Reaktionsprodukt isolieren, wobei sich für den in PC- gebundenen Phosphoranteil an Hand des aufgenommenen ^{31}P -NMR-Spektrums wie Produktzusammensetzung von 70 Mol% P an N(1,1-Di-phosphonoethyl)acetamidin und 25 Mol% P an Acety lureidoethandiphosphonsäure und Ureido-bis-ethandiphosphonsäure ergab.

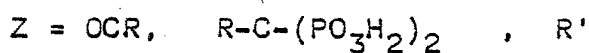
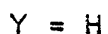
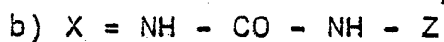
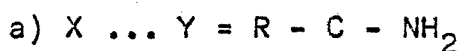
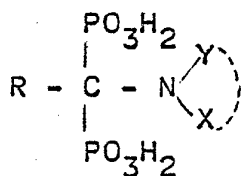
Beispiel 2

In dem temperierbaren Rührwerksbehälter analog Beispiel 1 werden zu vorgelegtem Lösungsmittel Acetonitril und Harnstoff, P_4O_6 und Essigsäure bei Zimmertemperatur innerhalb von 5 min zudosiert. Eingesetztes Molverhältnis P_4O_6 : Harnstoff : Essigsäure : Acetonitril = 1 : 1 : 2 : 10. Bei 250°C beginnt unter CO_2 -Entwicklung die Bildung eines zähflüssigen gelblichen Reaktionsproduktes. Die Umlagerung der restlichen P(III)-Anteile erfolgte bei Temperaturen von $90 - 100^{\circ}\text{C}$. Bei Temperaturen $< 100^{\circ}\text{C}$ wurden alle flüchtigen Bestandteile entfernt. Es wurde ein gelbliches, poröses Produkt mit einem P_{ges} -Wert von 31,4 % und $\text{N}_{\text{ges}} = 7,7$ % erhalten. Aus dem in Wasser aufgenommenen ^{31}P -NMR-Spektrum, wobei P-O-P-Bindungen der teilweise erhaltenen polymeren Substanz zu POH-Gruppierungen hydrolysieren, ergaben sich für den P-C- umgelagerten Phosphoranteil folgende Anteile

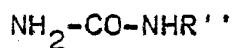
- 60 Mol% P an N(1,1-Diphosphonoethyl)acetamidin
- 25 Mol% P an Acety lureidoethandiphosphonsäure
- 10 Mol% P an Ureido-bis-ethandiphosphonsäure

Erfindungsanspruch

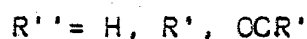
1. Verfahren zur Herstellung substituierter Aminoalkandiphosphonsäure, vorzugsweise von N(1,1-Diphosphonoalkyl)acylamidin vom Typ



aus P₄O_x, Carbonsäure, Harnstoffderivat und Lösungsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß P₄O_x (x = 6 - 9), mit einer Carbonsäure RCOOH und Harnstoff oder einem Harnstoffderivat



für



in Gegenwart eines Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemisches im Molverhältnis P₄O_x : Carbonsäure : Harnstoff(derivat) : Lösungsmittel = 1 : 1 : 1 : 10 bis 1 : < 4 : 2 : 20 bei Temperaturen \lesssim 50 °C, vorzugsweise Zimmertemperatur im Laufe von etwa 10 - 30 min vermischt, gegebenenfalls vorhandene Verunreinigungen wie Phosphorsuboxide, gelber Phosphor abfiltriert werden, die erhaltene Reaktionslösung auf Temperaturen von etwa 60 - 130 °C erwärmt wird, dabei oder anschließend eingesetzte Lösungsmittelkomponente(n) abgetrennt sowie gegebenenfalls noch vorhandene poly-

mere Substanzen mit vorzugsweise P-O-P-Bindungen durch Zugabe von Wasser oder wässriger Lösung hydrolysiert werden.

2. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Abtrennung der leichtflüchtigen Bestandteile durch Destillation, vorzugsweise bei Unterdruck erfolgt.