



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **228 549 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 / 269 411 6 (22) 13.11.84 (44) 16.10.85

(71) VEB Chemiekombinat Bitterfeld, 4400 Bitterfeld, Zörbiger Straße, DD
(72) Kern, Edgar, Dipl.-Chem.; Kochmann, Werner, Prof. Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Kryslak, Paul, Dipl.-Ing.;
Schöppe, Günter, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Steinke, Walter, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur Herstellung von 2-Chlorethanphosphonsäure

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 2-Chlorethanphosphonsäure durch Acidolyse von 0,0-Bis-2-chlorethyl-2-chlorethanphosphonat mittels Chlorwasserstoff unter Zusatz von Wasser. Erfindungsgemäß führt man die Reaktion in Gegenwart von Borsäure durch, wobei – bezogen auf das eingesetzte Phosphonat – 0,2 bis 10 Ma.-% Borsäure zugesetzt werden.

VEB CHEMIEKOMBINAT BITTERFELD

2664

Verfahren zur Herstellung von
2-Chlorethanphosphonsäure

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 2-Chlorethanphosphonsäure, die bekanntlich in der Landwirtschaft sowie im Gartenbau breite Anwendung als Wachstumsregulator findet.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Zur Herstellung von 2-Chlorethanphosphonsäure sind verschiedene Verfahren bekannt. Im industriellen Maßstab wird der Wirkstoff durch Acidolyse von 0,0-Bis-2-chlorethyl-2-chlorethanphosphonat gewonnen. Das als Ausgangsprodukt dienende Phosphonat erhält man durch Umsetzung von Phosphortrichlorid mit Äthylenoxid und nachfolgende Umlagerung des entstandenen Tris-(β -chlor-ethyl)phosphits.

Die Hydrolyse des Phosphonsäureesters im technischen Maßstab ist bekanntlich mit einigen Schwierigkeiten verbunden. Die bei Temperaturen oberhalb 150 °C verlaufende Reaktion erfordert bekanntlich einen großen Überschuß an Säure und führt zu einer

Reihe von Neben- und Zersetzungsprodukten wie Vinylphosphonsäuren, Hydroxyethanphosphonsäuren, Ethylenchlorhydrin, Phosphorsäure und anderen Substanzen. Überdies verläuft die im allgemeinen mittels Chlorwasserstoff durchgeführte Acidolyse sehr langsam, so daß man etwa 3 Tage benötigt, um deren vollständigen Verlauf sicherzustellen (DE-AS 1815999). Daher enthält die 2-Chlorethanphosphonsäure oft noch erhebliche Mengen des Monochlorethylesters der Säure.

Daher hat es nicht an versuchen gefehlt, die technische Durchführung der Acidolyse zu verbessern. So ist vorgeschlagen worden, die Reaktion unter erhöhtem Druck und in Gegenwart von Wasser durchzuführen (DE-AS 2050245, DE-OS 2745982, DE-OS 2755278, DE-AS 2212604, DE-AS 2148549).

Es ist auch bekannt geworden, bei der Acidolyse in einer ersten Stufe mit Phosgen bei 75 °C bis 220 °C und in einer zweiten Stufe mit wasserfreiem Chlorwasserstoff bei 140 °C bis 220 °C zu arbeiten (DE-AS 2223239) oder mit Gemischen aus HCl-Gas und konzentrierter Salzsäure zu arbeiten, wobei das molare Verhältnis zwischen Wasser und Phosphonat in einzelnen Stufen der Hydrolyse geändert wird (DD-PS 149860).

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung von 2-Chlorethanphosphonsäure zu entwickeln, das zu einer Verkürzung der Reaktionszeit und zu einer Verminderung des Anteiles an unerwünschten Nebenprodukten führt.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man die Acidolyse des 0,0-Bis-2-chlorethyl-2-chlorethynphosphonates in Gegenwart von Borsäure durchführt, wobei - bezogen auf das eingesetzte Phosphonat - 0,2 bis 10 Ma % Borsäure zugesetzt werden.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren wird eine deutliche Verringerung der zur Umsetzung erforderlichen Reaktionszeit sowie eine Verminderung des Gehaltes an störenden Nebenbestandteilen im Wirkstoff erreicht.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1:

In ein Gemisch aus 270 g 0,0-Bis-2-chlorethyl-2-chlorethanphosphonat und 7,5 g Borsäure, das sich in einem mit Rührer, Gaseinleitungsrohr, Tropftrichter und Destillationsaufsatz mit absteigendem Kühler ausgerüsteten Glaskolben befindet, wird nach Erwärmen auf 160 °C Chlorwasserstoff mit einer Dosiergeschwindigkeit von 30 g/h eingeleitet. Gleichzeitig tropft man aus dem Tropftrichter konz. Salzsäure in einer Menge von 10-20 ml/h zu und hält dabei die Temperatur durch Heizung zwischen 160-165 °C. Das während der Reaktion gebildete Dichloräthan destilliert zusammen mit etwas 2-Chlorethanol, Wasser und überschüssigem Chlorwasserstoff ständig ab. Nach 4 Stunden wird die Einleitung von Chlorwasserstoff und das Zutropfen der Salzsäure beendet, der überschüssige Chlorwasserstoff, Wasser und andere flüchtige Verunreinigungen durch Abtreiben im Vakuum entfernt. Der im Kolben verbleibende Rückstand wird in 200 ml Wasser gelöst. Die dabei erhaltene Lösung wiegt 355 g und enthält 34,1 % 2-Chlorethanphosphonsäure, 0,3 % 2-Chlorethanphosphonsäure-mono-2-chlorethylester und 2,1 % Borsäure.

Ausbeute: 83,6 % der Theorie

Beispiel 2:

Ein Gemisch aus 280 g 0,0-Bis-2-chlorethyl-2-chloräthanphosphonat und 7,25 g Borsäure, wird in einem, mit Rührer, Destillationsaufsatz und absteigendem Kühler versehenen Glaskolben auf 160 °C erhitzt. Danach wird 5 h lang konz. Salzsäure mit einer Dosiergeschwindigkeit von 75 ml/h bei einer Temperatur von 150-160 °C unter die Oberfläche des Reaktionsge-

misches zugegeben. Das sich während der Reaktion bildende Dichlorethan und 2-Chlorethanol sowie überschüssige Salzsäure destillieren als Aceotrop ständig ab. Nach 5 Stunden wird die Zugabe der Salzsäure beendet, das Reaktionsgemisch, wie unter Beispiel 1 beschrieben, von flüchtigen Nebenbestandteilen befreit und der Rückstand mit 200 ml Wasser gelöst. Die erhaltene Lösung wiegt 360 g und enthält 33,7 % 2-Chlorethanphosphonsäure, 0,8 % 2-Chlorethanphosphonsäure-mono-2-chlorethylester und 2,0 % Borsäure.

Ausbeute: 80,8 % der Theorie

Beispiel 3: (bekannt)

In 270 g 0,0-Bis-2-chlorethyl-2-chlorethanphosphonat, das sich in einem mit Rührer, Destillationsaufsatz und Gaseinleitungsrohr ausgestattetem Glaskolben befindet, wird nach Aufheizen auf 170 °C Chlorwasserstoff mit einer Dosiergeschwindigkeit von 60 g/h eingeleitet, wobei im Kolben ständig eine Temperatur von 165-170 °C gehalten wird. Gleichzeitig wird aus einem Tropftrichter konz. Salzsäure mit einer Geschwindigkeit von 100 ml/h zugegeben. Das während der Reaktion gebildete Dichlorethan destilliert ständig ab. Nach 7 Stunden wird kein Dichlorethan mehr gebildet. Die GLC-Untersuchung einer dem Reaktionsgemisch entnommenen und mit Diazomethan veresterten Probe ergibt zu diesem Zeitpunkt einen Gehalt von 54,2 % 2-Chlorethanphosphonsäure und 13,6 % 2-Chlorethanphosphonsäure-mono-2-chlorethylester. Das Einleiten von Chlorwasserstoff wird ständig fortgesetzt wobei stündlich dem Reaktionsgemisch eine Probe für die GLC-Analyse entnommen wird. Dabei erreicht der Gehalt an 2-Chlorethanphosphonsäure nach 17 h Einleiten von Chlorwasserstoff mit 63,1 %, neben 4,8 % Monochlorethylester sein Maximum und beträgt nach 22 h Reaktionsdauer nur noch 60,5 %. Danach wird das Einleiten von Chlorwasserstoff beendet und der überschüssige Chlorwasserstoff durch Ausblasen mit Stickstoff entfernt.

Der im Kolben verbleibende Rückstand wird abgekühlt und in 250 g Wasser gelöst. Die erhaltene Lösung wiegt 378 g und enthält 20,5 % 2-Chlorethanphosphonsäure neben 0,5 % 2-Chlorethanphosphonsäure-mono-2-chlorethylester.

Ausbeute: 53,6 % der Theorie

Erfindungsanspruch

Verfahren zur Herstellung von 2-Chlorethanphosphonsäure durch Acidolyse von 0,0-Bis-2-chlorethyl-2-chlorethanphosphonat mittels Chlorwasserstoff unter Zusatz von Wasser, gekennzeichnet dadurch, daß man die Reaktion in Gegenwart von Borsäure durchführt, wobei - bezogen auf das eingesetzte Phosphonat - 0,2 bis 10 Ma % Borsäure zugesetzt werden.