

PATENTSCHRIFT 145 633

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung voröffentlicht

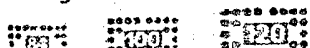
Int. Cl.³

(11) 145 633 (44) 24.12.80 3(51) C 07 F 9/06
(21) WP C 07 F / 216 261 (22) 16.10.79

-
- (71) Akademie der Wissenschaften der DDR, Berlin, DD
(72) Neels, Jochen, Dr. Dipl.-Chem.; Grunze, Herbert, Prof. Dr. Dipl.-Chem.; Meisel, Manfred, Dr. Dipl.-Chem., DD
(73) siehe (72)
(74) Akademie der Wissenschaften der DDR, Zentralinstitut für anorganische Chemie, Patentbüro, 1199 Berlin, Rudower Chaussee 5
-

(54) Herstellung reiner primärer Salze der Monoalkyl- oder Monoarylmonophosphorsäure

(57) Erfindungsbetreff ist ein Herstellungsverfahren für reine, von Dialkyl- bzw. Diarylmonophosphaten freien Na-, K- oder NH₄-hydrogenmonoalkyl- oder -arylmonophosphaten, die insbesondere als grenzflächenaktive Verbindungen und als selektiv wirkende Extraktionsmittel einsetzbar sind. Erfindungsziel ist die Herstellung reiner, von Dialkyl- bzw. Diarylmonophosphaten freien Na-, K- oder NH₄-hydrogenmonoalkyl- oder -arylmonophosphaten in hohen Ausbeuten und technisch einfach durchführbarer Weise. Erfindungsaufgabe ist die Entwicklung eines technisch einfach durchführbaren Verfahrens zur Herstellung der reinen Na-, K- oder NH₄-hydrogenmonoalkyl- oder -arylmonophosphate. Es wird 1. ein Na-, K- oder NH₄-hydrogenmonoacetylmonophosphat mit einer aliphatischen oder aromatischen Monohydroxyverbindung umgesetzt und das gebildete Estersalz mit einem organischen Lösungsmittel ausgefällt oder 2. ein Na-, K- oder NH₄-diacetylmonophosphat mit der aliphatischen oder aromatischen Monohydroxyverbindung umgesetzt und das gebildete Estersalz mit einem organischen Lösungsmittel ausgefällt.



Erfinder:

Berlin, den 11.10.1979
253/3503/111

Dr. Jochen Neels

Prof. Dr. Herbert Grunze

Dr. Manfred Meisel

- 1 - 216261

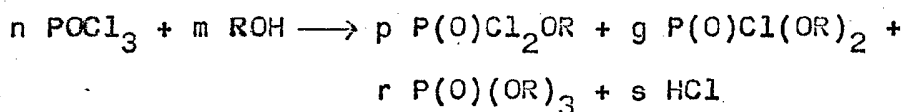
Herstellung reiner primärer Salze der Monoalkyl- oder Mono-
arylmonophosphorsäure

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von reinen, von Dialkyl- bzw. Diarylmonophosphaten freien primären Salzen der Monoalkyl- oder Monoarylmonophosphorsäure der allgemeinen Formel $M^+ [HPO_4R]^-$, worin M^+ ein Natrium-, Kalium- oder Ammoniumion, R ein Aryl- oder ein $R^1(CH_2CH_2O)_m(CH_2)_n$ -Rest mit für R^1 Wasserstoff, ein Alkoxy- oder Aroxy-Rest sowie für m 0 bis 4 und n 0 bis 18, bedeuten, von denen insbesondere die langkettigen Estersalze als grenzflächenaktive Verbindungen und als selektiv wirkende Extraktionsmittel einsetzbar sind.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bereits bekannt, daß man Gemische der mono-, di- und trialkylierten bzw. -arylierten Monophosphate durch Umsetzen von Phosphoroxidchlorid, $POCl_3$, mit einer aliphatischen oder aromatischen Hydroxyverbindung



und anschließende Hydrolyse der gebildeten Esterchloride und Neutralisation der Estersäuren herstellen kann (vgl. VAN WAZER,

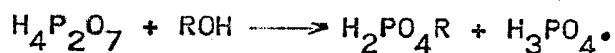
Phosphorus and its compounds, Vol. I, New York 1958, S.570).

Ferner werden Gemische von Mono- und Dialkyl- bzw. arylmonophosphaten bei der Umsetzung von Phosphor(V)-oxid, P_4O_{10} , mit aliphatischen oder aromatischen Hydroxyverbindungen und nachfolgender Neutralisation gebildet (vgl. VAN WAZER, Phosphorus and its compounds, Vol. I, New York 1958, S. 570).

Salze der Mono- und Dialkylmonophosphorsäuren im Gemisch werden ebenfalls erhalten, wenn man Trialkylmonophosphate mit starken Basen umsetzt (HOUBEN-WEYL, Methoden der organischen Chemie, Band XII/2, Stuttgart 1964, S. 178 ff.).

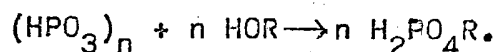
Bei allen vorgenannten Verfahren bereitet die Abtrennung des monosubstituierten Monophosphorsäurederivates aus den gebildeten Gemischen, sei es als Esterchlorid, als Estersäure oder als Estersalz, erhebliche Schwierigkeiten. Die Trennung wird umso schwieriger, je länger die Kohlenwasserstoffketten werden (siehe beispielsweise DE-AS 2.230.794).

Ein anderes Herstellungsverfahren beruht auf der Umsetzung von Alkoholen mit Diphosphorsäure, $H_4P_2O_7$, (beispielsweise US-Patentschrift 2.084.361):



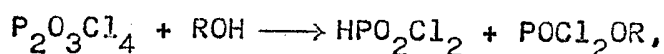
Das Umsetzungsgemisch enthält in diesem Fall zwar keine höher alkylierten Ester, doch sind die Ausbeuten, bezogen auf eingesetzten Phosphor, von vornherein auf maximal 50 % begrenzt. Zudem ist das Verfahren an die Verwendung der in der Herstellung nicht unproblematischen reinen Diphosphorsäure gebunden, da bei Einsatz von verunreinigter Diphosphorsäure neben den gewünschten Monophosphorsäureestern zusätzlich Ester kondensierter Phosphorsäuren gebildet werden. Diese werden, insbesondere von höher molekularen Alkoholen, nur langsam abgebaut.

Ähnlich verhält es sich mit der Umsetzung von Polyphosphorsäure und Alkoholen (beispielsweise US-Patentschrift 2.218.582) gemäß



Auch hier erfolgt der Abbau der langkettigen Polyphosphatketten durch insbesondere höher-molekulare Alkohole nur langsam, wobei es leicht zu Nebenreaktionen, wie Umalkylierungen, kommt.

Ein direktes Verfahren zur Herstellung reiner Monophosphorsäuremonoalkyl- und -arylestersalze ist die Umsetzung von Diphosphorsäuretetrachlorid mit äquimalaren Mengen an Alkoholen bzw. Phenolen (vgl. H.GRUNZE, Angew.Chem. 71 (1953), S.70) gemäß



anschließende Hydrolyse des Esterchlorids und Neutralisation des sauren Esters. Auch hier können nur maximal 50 % des eingesetzten Phosphors in den gewünschten Ester überführt werden. Von Nachteil ist außerdem der hohe Einsatz an Chlor bei dieser Reaktion.

Die Nachteile der bekannten Verfahren sind insbesondere darin zu sehen, daß

- entweder Gemische von Salzen verschieden alkylierter bzw. arylierter Monophosphorsäuren gebildet werden, die nicht oder nur mit hohem Aufwand getrennt werden können, oder
- die relativ stabilen POP-Bindungen durch Alkohole oder Phenole gespalten werden müssen, wobei leicht Nebenreaktionen, wie Umalkylierungen, ablaufen, oder
- die Ausbeuten, bezogen auf eingesetzten Phosphor bzw. eingesetztes Chlor, relativ niedrig liegen.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Herstellung reiner primärer Salze der Monoalkyl- oder Monoarylmonophosphorsäure, die frei von Dialkyl- bzw. Diarylmonophosphaten sind, zur Verwendung als grenzflächenaktive Verbindungen oder als selektiv wirkende Extraktionsmittel in relativ hohen Ausbeuten und technisch relativ einfach durchführbarer Weise.

Die technische Aufgabe, die durch die Erfindung gelöst wird

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein technisch einfach durchführbares Verfahren zu entwickeln, mit dem die Herstellung reiner, von Dialkyl- bzw. Diarylmonophosphaten freier primärer Salze der Monoalkyl- oder Monoarylmonophosphorsäure möglich ist.

Merkmale der Erfindung

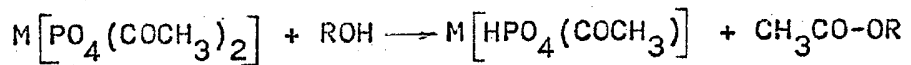
Es wurde gefunden, daß die Herstellung reiner, von Dialkyl- bzw. Diarylmonophosphaten freier primärer Salze der Monoalkyl- oder Monoarylmonophosphorsäure der allgemeinen Formel $M^+ [HPO_4 R]^-$, worin M^+ ein Natrium-, Kalium- oder Ammoniumion, R ein Aryl- oder ein $R^1 (CH_2CH_2O)_m (CH_2)_n$ -Rest mit für R^1 Wasserstoff, ein Alkoxy- oder Aroxy-Rest sowie für m 0 bis 4 und n 0 bis 18, bedeuten, in technisch einfach durchführbarer Weise möglich ist, wenn man

- a) ein primäres Salz der Monoacetylmonophosphorsäure, $M^+ [HPO_4 (COCH_3)]^-$, worin M^+ ein Natrium-, Kalium- oder Ammoniumion bedeutet, mit einer aliphatischen oder aromatischen Monohydroxyverbindung der allgemeinen Formel ROH, worin R ein Aryl- oder ein $R^1 (CH_2CH_2O)_m (CH_2)_n$ -Rest mit für R^1 Wasserstoff, ein Alkoxy- oder Aroxy-Rest sowie für m 0 bis 4 und n 0 bis 18 bedeuten, in einem Molverhältnis zwischen 1 : 1 und 1 : 12, gegebenenfalls unter Zusatz einer Menge zwischen 5 und 50 Vol.-%, bezogen auf die

Monohydroxyverbindung, einer kurzkettigen aliphatischen Monocarbonsäure, $H(CH_2)_nCOOH$ mit für n 1 bis 3, vorzugsweise Essigsäure, bei einer Temperatur zwischen 25 und $90^{\circ}C$ während einer Zeit zwischen 8 Stunden und 14 Tagen unter ständiger Bewegung umgesetzt und das Estersalz mit einem organischen Lösungsmittel, insbesondere Ether oder Dioxan, aus der Umsetzungslösung ausfällt, oder

- b) ein Salz der Diacetylmonophosphorsäure, $M^+[PO_4(COCH_3)_2]^-$, worin M^+ ein Natrium-, Kalium-, Ammoniumion bedeutet, mit der aliphatischen oder aromatischen Monohydroxyverbindung in einem Molverhältnis zwischen 1 : 2 und 1 : 25, gegebenenfalls unter Zusatz einer Menge zwischen 5 und 50 Vol.-%, bezogen auf die Monohydroxyverbindung, der kurzkettigen aliphatischen Monocarbonsäure, vorzugsweise Essigsäure, bei einer Temperatur zwischen 25 und $90^{\circ}C$ während einer Zeit zwischen 3 Stunden und 8 Tagen unter ständiger Bewegung umgesetzt und das Estersalz mit dem organischen Lösungsmittel, insbesondere Ether oder Dioxan, aus der Umsetzungslösung ausfällt.

In dem erfindungsgemäßen Verfahren sind stets die primären Salze der Monoacetylmonophosphorsäure das phosphorylierende Agens, so daß gewährleistet ist, daß nur die reinen, von Dialkyl- bzw. Diarylmonophosphaten freien primären Salze der Monoalkyl- oder Monoarylmonophosphorsäure gebildet werden. Die Diacetylmonophosphate sind jedoch zum Teil beträchtlich besser als die Monoacetylmonophosphate in den aliphatischen bzw. aromatischen Monohydroxyverbindungen löslich und können daher gegebenenfalls zur Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit vorteilhaft anstelle der Monoacetylmonophosphate eingesetzt werden. In diesem Fall erfolgt als Primärreaktion eine Acetylierung der aliphatischen oder aromatischen Monohydroxyverbindung, wobei als Nebenprodukt der entsprechende Essigsäureester entsteht.



Im zweiten Schritt erfolgt dann die Phosphorylierung der aliphatischen oder aromatischen Monohydroxyverbindung zum reinen, von Dialkyl- bzw. Diarylmonophosphaten freien primären Salz der Monoalkyl- oder Monoarylmonophosphorsäure.

Der Erhöhung der Löslichkeit der Acetylmonophosphate in der Monohydroxyverbindung dient gleichfalls der Zusatz der Monocarbonsäure.

Ausführungsbeispiele

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

Beispiel 1:

Ammoniumhydrogenmonomethylmonophosphat, $NH_4[HPO_4CH_3]$

10,0 g Ammoniumdiacetylmonophosphat, $NH_4[PO_4(COCH_3)_2]$, werden mit 100 ml trockenem Methanol 4 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird vom gebildeten Niederschlag abfiltriert und aus der Lösung mit 280 ml Ether das Ammoniumhydrogenmonomethylmonophosphat ausgefällt.

Ausbeute: 5,8 g (89 %, bezogen auf P)

Analyse:

	% P	% N	N : P
ber.:	24,00	10,85	1,00
gef.:	23,19	11,54	1,10

Beispiel 2:

Kaliumhydrogenmonomethylmonophosphat, $K[HPO_4CH_3]$

10 g Kaliumdiacetylmonophosphat, $K[PO_4(COCH_3)_2]$, werden mit 80 ml trockenem Methanol 6 Tage bei 25°C geschüttelt, Nach Abtrennen des Ungelösten wird das Kaliumhydrogenmonomethylmonophosphat mit 250 ml Ether ausgefällt.

Ausbeute: 4,6 g (68 %, bezogen auf P)

Analyse:

	% P	% K	K : P
ber.:	20,63	26,05	1,00
gef.:	20,33	26,50	1,03

Beispiel 3:

Ammoniumhydrogenmonododecylmonophosphat, $NH_4[HPO_4C_{12}H_{25}]$

5,0 g Ammoniumhydrogenmonoacetylmonophosphat, $NH_4[HPO_4(COCH_3)]$, werden mit einem Gemisch aus 15 ml Dodecylalkohol und 15 ml Essigsäure 7 Stunden bei 90°C gerührt. Der Niederschlag wird abgesaugt und aus der Lösung das Ammoniumhydrogenmonododecylmonophosphat mit 90 ml Ether ausgefällt.

Ausbeute: 3,7 g (52 %, bezogen auf P)

Analyse:

	% P	% N	N : P
ber.:	10,93	4,94	1,00
gef.:	11,41	5,02	0,97

Beispiel 4:

Ammoniumhydrogenmonophenylmonophosphat, $NH_4[HPO_4C_6H_5]$

5,0 g Ammoniumdiacetylmonophosphat, $NH_4[PO_4(COCH_3)_2]$, werden mit einer Lösung von 20 g Phenol in 25 ml Essigsäure 6 Tage bei 30°C geschüttelt. Aus der filtrierten Lösung wird mit 240 ml Ether das Ammoniumhydrogenmonophenylmonophosphat,

$\text{NH}_4[\text{HPO}_4\text{C}_6\text{H}_5]$, ausgefällt und nach dem Absaugen und Waschen mit Ether werden die Kristalle luftgetrocknet.

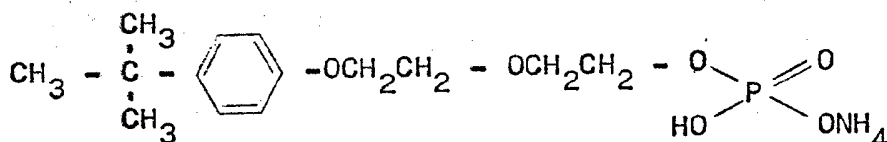
Ausbeute: 2,7 g (56 %, bezogen auf P)

Analyse:

	% P	% N	N : P
ber.:	16,21	7,33	1,00
gef.:	16,41	7,63	1,03

Beispiel 5:

Mono-alpha-p-t-butylphenyl-omega-hydroxy-di-oxyethylen-monophosphorsäureester, Ammoniumhydrogensalz,



5,0 g Ammoniumhydrogenmonoacetylmonophosphat, $\text{NH}_4[\text{HPO}_4(\text{COCH}_3)]$, werden mit einem Gemisch aus 15 ml alpha-p-tert.-Butylphenyl-omega-hydroxy-dioxyethylen und 10 ml Essigsäure 6 Stunden bei Temperaturen zwischen 70° und 90° gerührt. Vom Niederschlag wird abfiltriert und aus der Lösung das Monoammoniumsalz des Mono-alpha-p-t-butylphenyl-omega-hydroxy-di-oxyethylen-monophosphorsäureesters mit 250 ml Ether ausgefällt.

Ausbeute: 4,6 g (43 %, bezogen auf P)

Analyse:

	% P	% N	N : P
ber.:	9,24	4,18	1,00
gef.:	9,41	4,42	1,04

Erfindungsanspruch

Verfahren zur Herstellung von reinen, von Dialkyl- bzw. Diarylmonophosphaten freien primären Salzen der Monoalkyl- oder Monoarylmonophosphorsäure der allgemeinen Formel $M^+ [HPO_4 R]^-$, worin M^+ ein Natrium-, Kalium- oder Ammoniumion, R ein Aryl- oder ein $R^1(CH_2CH_2O)_m(CH_2)_n$ -Rest mit für R^1 Wasserstoff, ein Alkoxy- oder Aroxy-Rest sowie für m 0 bis 4 und n 0 bis 18, bedeuten, gekennzeichnet dadurch, daß man

- a) ein primäres Salz der Monoacetylmonophosphorsäure, $M^+ [HPO_4(COCH_3)]^-$, worin M^+ ein Natrium-, Kalium- oder Ammoniumion bedeutet, mit einer aliphatischen oder aromatischen Monohydroxyverbindung der allgemeinen Formel ROH, worin R ein Aryl- oder ein $R^1(CH_2CH_2O)_m(CH_2)_n$ -Rest mit für R^1 Wasserstoff, ein Alkoxy- oder Aroxy-Rest sowie für m 0 bis 4 und n 0 bis 18 bedeuten, in einem Molverhältnis zwischen 1 : 1 und 1 : 12, gegebenenfalls unter Zusatz einer Menge zwischen 5 und 50 Vol.-%, bezogen auf die Monohydroxyverbindung, einer kurzkettigen aliphatischen Monocarbonsäure, $H(CH_2)_nCOOH$ mit für n 1 bis 3, vorzugsweise Essigsäure, bei einer Temperatur zwischen 25 und 90°C während einer Zeit zwischen 8 Stunden und 14 Tagen unter ständiger Bewegung umgesetzt und das Estersalz mit einem organischen Lösungsmittel, insbesondere Ether oder Dioxan, aus der Umsetzungslösung ausfällt,
oder

b) ein Salz der Diacetylmonophosphorsäure, $M^+ [PO_4(COCH_3)_2]^-$,
worin M^+ ein Natrium-, Kalium- oder Ammoniumion bedeutet,
mit der aliphatischen oder aromatischen Monohydroxyver-
bindung in einem Molverhältnis zwischen 1 : 2 und 1 : 25,
gegebenenfalls unter Zusatz einer Menge zwischen 5 und
50 Vol.-%, bezogen auf die Monohydroxyverbindung, der
kurzkettigen aliphatischen Monocarbonsäure, vorzugsweise
Essigsäure, bei einer Temperatur zwischen 25 und 90°C
während einer Zeit zwischen 3 Stunden und 8 Tagen unter
ständiger Bewegung umgesetzt und das Estersalz mit dem
organischen Lösungsmittel, insbesondere Ether oder Dioxan,
aus der Umsetzungslösung ausfällt.