



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

204 722

(11) (B1)

(61)
(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 03. 07. 79
(21) (PV 8614-79)

(51) Int. Cl.³
C 07 F 9/40

(40) Zveřejněno 31. 07. 80
(45) Vydáno 01 07 83

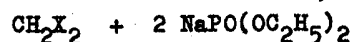
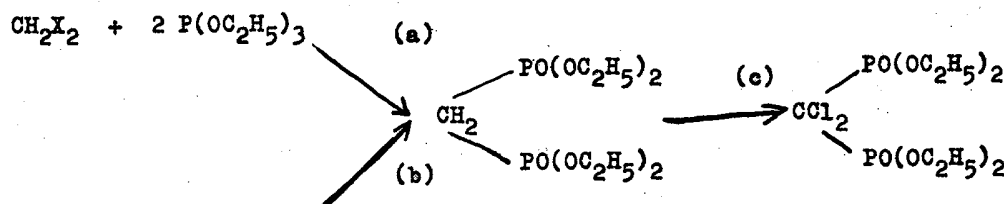
(75) Autor vynálezu STANĚK JAN RNDr. CSc., HEŘMÁNKOVÁ VĚRA ing., INEMAN VÁCLAV a
JARÝ JIŘÍ doc. ing. CSc., PRAHA

(54) Způsob výroby tetraethylesteru kyseliny dichlormethylendifosfonové

1

Vynález se týká způsobu výroby tetraethylesteru kyseliny dichlormethylendifosfonové (I), který je cenným meziproduktem při syntéze složek detergentů, resp. jako přísada do olejů určených pro extrémní tlaky. Mezi vyhovujícími složkami detergentů, které lze získat z produktu tohoto vynálezu, jsou sole alkalických kovů, různě substituovaných aminů, nebo amoniové sole kyseliny dichlormethylendifosfonové (kyseliny klodronové) odvozené od esteru I. Tetraethylester kyseliny dichlormethylendifosfonové (I) lze na tyto sole převést různými metodami. Příkladem takové přípravy je hydrolyza vroucí koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou za vzniku volné kyseliny, následovaná přidáním base jako je např. hydroxid sodný, ke kyselině za vzniku příslušné sole (U. S. 3,624,188).

Dosavadní postup výroby tetraethylesteru kyseliny dichlormethylendifosfonové (I) lze shrnout pod obecné Schéma 1, kde druhý reakční stupeň (c) chlorace tetraethylesteru kyseliny methylendifosfonové (II) byla



X = halogen

II

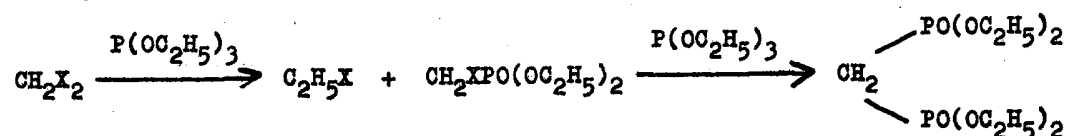
I

Schéma 1

204 722

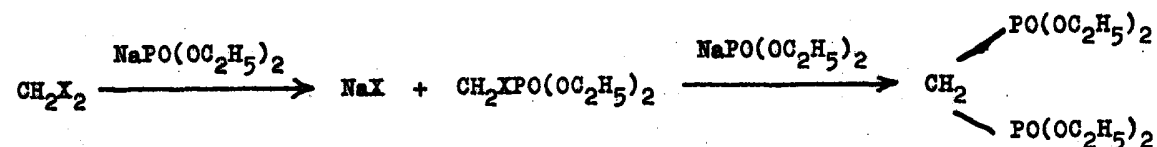
postupem času dovedena takřka k dokonalosti. Výtěžek reakce (c) při použití chlornanu ve vodném prostředí, eventuálně za přítomnosti chloridu uhličitého, dosahuje až 85 % (J. Organometal. Chem. 52, 237 /1973/; U. S. 3,624,188).

Výchozí surovina pro halogenaci, tetraethylester kyseliny methylen difosfonové (II), se připravuje podstatně obtížněji. Michaelis-Arbusovova reakce (a), která u primárních halogenidů probíhá velice snadno, je u dihalogenmethanů spojena se značnými komplikacemi. Výtěžek reakce diiodmethanu s triethylfosfitem (J. Chem. Soc. 1947, 1465; J. Amer. Chem. Soc. 75, 1500 /1953/; J. Chem. Soc. 1955, 3092) nepřesáhl 25 %, v případě dibrommethanu byl ještě nižší (J. Amer. Chem. Soc. 75, 5738 /1953/; J. Chem. Soc. 1947, 1465). Obtíže, dané protichůdnými nároky obou stadií



X = halogen

reakce, byly částečně zmenšeny prováděním reakce ve dvou, oddělených reakčních stupních, s izolací diethylesteru kyseliny chlormethylfosfonové jako meziprojektu, vyšší celkový výtěžek než ca. 50 % se ale dosáhnout nepodařilo (J. Chem. Soc. 1959, 2266; J. Inorg. Nucl. Chem. 22, 297 /1961/; Ger. 1,211,200; Fr. 1,458,566). Michaelis-Beckerova reakce (b) probíhá u dihalogenmethanů ještě obtížněji (J. Chem. Soc. 1959, 2266); i při provádění



X = halogen

ve dvou oddělených stadiích nepřesáhne celkový výtěžek reakce ca. 40 % (Monatsh. Chem. 81, 202 /1950/).

Podstata způsobu výroby tetraethylesteru kyseliny dichlormethylen difosfonové (I) specifikuje podle vynálezu v tom, že se na diethylester kyseliny trichlormethylfosfonové (III) (J. Amer. Chem. Soc. 69, 1002 /1947/; Dokl. Akad. Nauk. SSSR 55, 219 /1947/; Chem. Ind. /London/ 1958, 415) působí triethylfosfitem za podmínek umožňujících radikálovou reakci, nejlépe za ozařování středotlakou rtuťovou výbojkou. Vzniklý tetraethylester I se ze směsi s nadbytečným triethylfosfitem, nezreagovaným diethylesterem III a dalšími produkty izoluje běžnými postupy, jako je např. destilace. Ethylchlorid oddestilovává v průběhu reakce. Další atom chlóru lze substituovat podstatně obtížněji, nicméně v nedestilujícím zbytku byla pomocí hmotnostní spektrometrie prokázána přítomnost hexaethylesteru kyseliny chlormethintrifosfonové.

Struktura sirupovitého tetraethylesteru kyseliny dichlormethylen difosfonové (I), destilujícího bez rozkladu při 120 °C a 7 Pa (nezreagovaný diethylester III 70 °C /7 Pa, triethylfosfit 55 °C /1,8 kPa) vyplynula z elementární analýzy, z hmotnostních spekter a z výsledku hydrolýzy, vedoucí ke krystalické kyselině kledronové.

Při ozařování směsi diethylesteru kyseliny trichlormethylfosfonové (III) a triethylfosfitu v poměru ca 1:5 středotlakou rtuťovou výbojkou v atmosféře dusíku po dobu 10 hodin při 80 °C se získá ca 50 % tetraethylesteru kyseliny dichlormethylendifosfonové (I), resp. 90 % (vztaženo na zreagovaný diethylester III). Výtěžek roste postupně s dobou ozařování. Vyšší poměr složek než 5:1 ($\text{P/OC}_2\text{H}_5/3$: $\text{CCl PO/OC}_2\text{H}_5/2$) rychlost reakce výrazně nezvyšuje. S rostoucí teplotou rychlost reakce roste, nicméně průběh reakce je uspokojivý i při teplotě laboratoře.

Ve srovnání s dříve popsanými metodami přípravy látky I má postup podle vynálezu následující výhody:

1. Použití chloridu uhličitého místo dibrommethanu nebo dijedmethanu.
2. Odpadá jeden reakční stupeň (chlorace).
3. Experimentální provedení reakce je jednoduché, používá nižší reakční teploty, kratší časy, při stejném nebo vyšším výtěžku.

Příklad 1

V křemenné aparatuře opatřené ponornou středotlakou rtuťovou výbojkou a zpětným chladičem byla v atmosféře dusíku smíchána 12,2 g diethylesteru kyseliny trichlormethylfosfonové (III) a 40,0 g triethylfosfitu, teplota reakční směsi byla udržována na 80 °C. Po desetihodinovém ozařování byla reakční směs dělena frakční destilací, která vedle 35,5 g triethylfosfitu (55 °C/1,8 kPa) a výchozího esteru III (70 °C/7 Pa; 5,2 g) poskytla 8,9 g tetraethylesteru kyseliny dichlormethylendifosfonové (I, 120 °C/7 Pa); MS-data: m/e 357 (M+1), 322, 295, 294, 267, 266, 210, 193, 186, 159, 155, 127, 109, 99, 81, 65.

Pro $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{P}_2\text{O}_6$ (357) vypočteno: 30,3 % C, 5,6 % H, 19,9 % Cl, 17,3 % P; nalezeno 30,4 % C, 5,8 % H, 19,6 % Cl, 17,0 % P. Destilační zbytek (0,3 g) obsahoval kromě látky III sloučeninu, která byla z hmotnostních spekter přiřazena struktura hexaethylesteru kyseliny chlormethintrifosfonové (MS-data: m/e 458, 423, 396, 395, 288, 257, 251, 249, 229), přítomnost persubstituovaného derivátu nelze vyloučit.

Výchozí diethylester III byl připraven zahříváním směsi 21 g triethylfosfitu a 50 ml chloridu uhličitého k varu pod zpětným chladičem po dobu 3 hodin; po odpaření chloridu uhličitého byla látka III předestilována při 70 °C a 7 kPa, výtěžek 30,5 g, tj. 95 %.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby tetraethylesteru kyseliny dichlormethylendifosfonové (I) vyznačující se tím, že se na diethylester kyseliny trichlormethylfosfonové (III) působí triethylfosfitem za podmínek umožňujících radikálovou reakci při teplotě +10 až +150 °C v atmosféře inertního plynu po dobu 0,5 až 24 hodin, a produkt I se z reakční směsi izoluje běžným postupem, např. destilací.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se diethylester kyseliny trichlormethylfosfonové (III) a triethylfosfit v poměru 1 : 4 až 1 : 6 nechají reagovat při teplotě 70 až 90 °C po dobu až 10 hodin.