



Patentdirektoratet
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 4349/89

(51) Int.Cl.6 C 07 F 9/38

(22) Indleveringsdag: 01 sep 1989

(41) Alm. tilgængelig: 04 mar 1990

(45) Patentets meddelelse bkg. den: 01 maj 1995

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 03 sep 1988 DE 3829961

(73) Patenthaver: *Bayer Aktiengesellschaft; D-W-5090 Leverkusen, DE

(72) Opfinder: Roland *Kleinstueck; DE, Cornelia *Lensch; DE, Michael *Immenkeppel; DE, Hans-Dieter *Block; DE, Herbert *Odenbach; DE

(74) Fuldmægtig: Budde, Schou & Co. A/S

(54) Fremgangsmåde til kontinuerlig fremstilling af 2-phosphonobutan-1,2,4-tricarboxylsyre eller dennes alkalimetalsalte

(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammendrag:

4349-89

Ved en fremgangsmåde til kontinuerlig fremstilling af 2-phosphonobutan-1,2,4-tricarboxylsyre i form af den frie syre eller dennes alkalimetalsalte med fuldstændig eller delvis erstatning af syreprotonerne med alkalimetalioner ud fra dialkylphosphit, ethen-1,2-dicarboxylsyre-dialkylester og acrylsyrealkylester gås der frem på den måde, at man først ved omsetning af dialkylphosphit og ethen-1,2-dicarboxylsyre-dialkylester i nærværelse af en alkalisk katalysator, eventuelt under tilsætning af et opløsnings- eller fortyndingsmiddel, ved temperaturer fra 0 til 100°C fremstiller phosphonoravsyretetrametylester, hvorpå denne uden indskudte rensnings- eller koncentreringsoperationer omsættes med acrylsyrealkylester i nærværelse af en alkalisk katalysator, eventuelt under tilsætning af et opløsnings- eller fortyndingsmiddel, ved temperaturer fra -20 til 80°C til 2-phosphonobutan-1,2,4-tricarboxylsyre-pentaalkylester, hvorefter denne uden indskudte rensnings- eller koncentrationsoperationer underkastes en sur hydrolyse ved 100-150°C.

Ved denne fremgangsmåde fås produktet på teknisk enkel måde uden dannelse af uønskede biprodukter og uden anvendelse af overskud af reaktionsdeltagere eller hjælpestoffer, der igen skal fjernes.

Opfindelsen angår en forbedret fremgangsmåde til fremstilling af 2-phosphonobutan-1,2,4-tricarboxylsyre (PBTC) eller dennes alkalimetalsalte ved en kontinuerlig proces ud fra et dialkylphosphit, fortrinsvis dimethyl- eller diethylphosphit, en ethen-1,2-dicarboxylsyredialkylester, især dimethyl- eller diethylesteren af maleinsyre og/eller fumarsyre, og en acrylsyrealkylester, fortrinsvis en acrylsyremethylsyre- eller acrylsyrethylester.

Det har tidligere vist sig, at man ud fra dialkylphosphit og maleinsyre- eller fumarsyredialkylester i nærværelse af alkalimetalkoholater ved en additionsreaktion af Michael-typen kan fremstille phosphonoravsyretetraalkylestere, jvf. A. N. Pudovik, Izv. Akad. Nauk. SSSR Otdel Khim Nauk 1952, side 821-824. De således fremstillede tetramethyl- eller tetraethylestere af phosphonoravsyren renses ved destillation og fås i udbytter på ca. 80%.

I DE offentliggørelsesskrift nr. 2.061.838 beskrives en fremgangsmåde til fremstilling af PBTC ved omsætning af ækvimolære mængder af phosphonoravsyretetrametylester med acrylsyremetylester eller acrylonitril i nærværelse af 100-150 mmol pr. mol natriummethanolat som katalysator og påfølgende hydrolyse med fortyndet saltsyre. Ved denne fremgangsmåde anvendes der destilleret phosphonoravsyretetrametylester, og mellemprodukterne 2-phosphonobutan-1,2,4-tricarboxylsyre-pentametylester og 2-dimethylphosphono-4-nitrilo-butan-1,2-dicarboxylsyre-dimethylester befries inden forsæbningen for flygtige biprodukter i vakuum ved 80-90°C.

Også ved andre forsæbningsmetoder for 2-phosphonobutan-1,2,4-tricarboxylsyre-pentametylester, der hører til teknikkens stade, f.eks. hydrolyse uden tilsætning af systemfremmede forsæbningskatalysatorer, jvf. DE offentliggørelsesskrift nr. 2.229.087, samt hydrolyse under tryk, jvf. DE offentliggørelsesskrift nr. 2.745.982, går der ud fra forrensede udgangsmaterialer.

Visse ulemper ved de hidtidige fremstillingsmetoder for 2-phosphonobutan-1,2,4-tricarboxylsyre består i, at en

rensning af fosphonoravsyretetraalkylesteren ved destillation er påkrævet. Ligeledes er det ved de kendte fremgangsmåder nødvendigt inden forsæbningen af 2-phosphonobutan-1,2,4-tricarboxylsyre-pentaalkylesteren at afdestillere de let flygtige stoffer under vakuum ved en sumtemperatur på op til 100°C til rensning af produktet.

Formålet med den foreliggende opfindelse er at tilvejebringe en kontinuerlig fremgangsmåde, ved hvilken de ovenfor angivne ulemper undgås.

Opfindelsen angår således en kontinuerlig fremgangsmåde til fremstilling af 2-phosphonobutan-1,2,4-tricarboxylsyre (PBTC) i form af den frie syre eller dennes alkalimetalsalte med fuldstændig eller delvis erstatning af syreprotonerne med alkalimetalioner ud fra dialkylphosphit, ethen-1,2-dicarboxylsyre-dialkylester og acrylsyrealkylester, hvilken fremgangsmåde er ejendommelig ved, at man først ved omsætning af dialkylphosphit og ethen-1,2-dicarboxylsyre-dialkylester i et modforhold på 1:1 til 1:1,1 i nærværelse af en alkalisk katalysator, eventuelt under tilsætning af et opløsnings- eller fortyndingsmiddel, ved temperaturer fra 0 til 100°C fremstiller fosphonoravsyretetraalkylester, hvorpå denne uden indskudte rensnings- eller koncentreringsoperationer omsættes med 0,9-1,1 mol acrylsyrealkylester pr. mol fremstillet PBTC i nærværelse af en alkalisk katalysator, eventuelt under tilsætning af et opløsnings- eller fortyndingsmiddel, ved temperaturer fra -20 til 80°C til 2-phosphonobutan-1,2,4-tricarboxylsyre-pentaalkylester, hvorefter denne uden indskudte rensnings- eller koncentreringsoperationer underkastes en sur hydrolyse ved 100-150°C.

Opfindelsen angår foretrukket en fremgangsmåde til fremstilling af 2-phosphonobutan-1,2,4-tricarboxylsyre eller dennes alkalimetalsalte, ved hvilken man kontinuerligt omsætter phosphorsyringdialkylester med ethen-1,2-dicarboxylsyre-dialkylester, hvori alkylgrupperne i begge stofgrupperne hver gang uafhængigt af hverandre er methyl- eller ethylgrupper, i molforholdet 1:1-1:1,1, fortrinsvis 1:1,03-1:1,07,

i nærværelse af alkalimetalmethylat eller -ethylat, til
phosphonoravsyretetraalkylester, hvorpå det således opnåede
reaktionsprodukt uden oparbejdnings- eller rensningstrin
omsættes ved tilsætning af 0,9-1,1 mol, fortrinsvis 1-1,07
5 mol acrylsyrealkylester, hvori alkylgrupperne er methyl-
eller ethylgrupper, i nærværelse af alkalimetalmethylat
eller -ethylat som katalysator og tilsætning af 0,4-1,3
mol, fortrinsvis 0,6 methanol eller ethanol, beregnet på ét
mol PBTC, der skal fremstilles, som opløsnings- eller for-
10 tyndingsmiddel, til dannelselse af 2-phosphonobutan-1,2,4-tri-
carboxylsyre-pentaalkylester, hvori alkylgrupperne er methyl-
eller ethylgrupper, hvorefter reaktionsproduktet uden yder-
ligere oparbejdning underkastes en sur hydrolyse, fortrinsvis
en af PBTC katalyseret hydrolyse ved 100-150°C, fortrinsvis
15 fra 105 til 130°C.

På overraskende måde udmærker det således opnåede
produkt PBTC sig ved en renhed, der ikke er ringere end
renheden af produktet fra den kendte fremgangsmåde med des-
tillativ rensning ved mellemtrinene. Biprodukter fjernes
20 overraskende overvejende ved forsæbningen med vanddamp sammen
med alkoholen på gasform. Den med vanddampen uddrevne alkohol
eller alkoholblandingen kan ud fra det vandige, alkalisk
indstillede og med vanddamp flygtige stoffer forurenede
kondensat destillativt tilbagevindes i højrenset form.

25 Ved den her omhandlede fremgangsmåde bliver det muligt
på teknisk enkel måde uden dannelselse af uønskede biprodukter
og uden anvendelse af overskydende reaktionsdeltagere eller
hjelpestoffer, der atter skal fjernes, at opnå det ønskede
produkt PBTC eller dets alkalimetalsalte i gode udbytter.
30 Den omhandlede fremgangsmåde muliggør på grund af bortfaldet
af de hidtil nødvendige destillationstrin mellem de enkelte
syntesetrin en energibesparende og ved besparelse af de
dertil nødvendige apparater en teknisk enklere syntese af
PBTC.

35 Der er således hermed stillet en fremgangsmåde til
rådighed, der tillader, at PBTC eller dennes salte, der i

dag allerede har fundet særdeles udbredt anvendelse, f.eks. som sten- og korrosionsinhibitor ved kølevandsbehandling, som en inkrustationsinhibitor i industrirenseapparatur og som sekvestrerings- og dispergeringsmiddel kan fremstilles på

5 enkel måde og i særdeles ren form.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen illustreres nærmere i det følgende eksempel.

Eksempel

10 I et kontinuerligt anlæg tilledes pr. time 9,52 kg (66,11 mol) maleinsyredimethylester, 5,52 kg (62,55 mol) dimethylphosphit og 88 g 25 vægtprocent's methanolisk natriummethylatopløsning (0,65 mol %) som katalysator i et omrørt reaktionskar. Temperaturen i reaktionsbeholderen er 40°C.

15 Efter en gennemsnitlig opholdstid på ca. 220 minutter løber reaktionsblandingen ind i en anden reaktionsbeholder.

I den anden reaktionsbeholder doseres der til tilløbet fra reaktionsbeholder nr. 1 pr. time 5,68 kg (66,05 mol) acrylsyremethylester, 244 g 25 vægtprocent's methanolisk

20 natriummethylatopløsning (1,81 mol %) og 1,2 kg (37,6 mol) methanol. Reaktionstemperaturen er 5°C, og den gennemsnitlige opholdstid er 220 minutter. Reaktionsproduktet, der forlader reaktionsbeholderen via et overløb, har følgende sammensætning:

25 (Gaschromatografisk analyse):

	17,0 flade-%	methanol
	0,7 flade-%	acrylsyremethylester
	1,3 flade-%	methanphosphonsyredimethylester
	0,8 flade-%	methoxyravsyremethylester
30	1,9 flade-%	phosponoravsyretetramethylester
	0,4 flade-%	2-phosponopropan-1,2-dicarboxylsyre-tetramethylester
	73,8 flade-%	2-phosponobutan-1,2,4-tricarboxylsyre-pentamethylester

35 Den rå ester, der løber ud fra reaktionsbeholder nr. 2, forsæbes fuldstændigt ved 100-130°C under egenkatalyse i

løbet af 12 timer. Der fremkommer pr. time 32,8 kg 50 vægtprocent's vandig opløsning med følgende sammensætning (³¹P-NMR-spektrum):

	0,2 mol-%	phosphorsyre
5	3,7 mol-%	phosphonoravsyre
	4,3 mol-%	phosphonobutantricarboxylsyremonomethylester
	87,0 mol-%	phosphonobutantricarboxylsyre
	0,7 mol-%	phosphonopropionsyre

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåde til kontinuerlig fremstilling af 2-phosphonobutan-1,2,4-tricarboxylsyre (PBTC) i form af den frie syre eller dennes alkalimetalsalte med fuldstændig eller
5 delvis erstatning af syreprotonerne med alkalimetalioner ud fra dialkylphosphit, ethen-1,2-dicarboxylsyre-dialkylester og acrylsyrealkylester, k e n d e t e g n e t ved, at man først ved omsætning af dialkylphosphit og ethen-1,2-dicarboxylsyre-dialkylester i et molforhold på 1:1 til 1:1,1 i
10 nærværelse af en alkalisk katalysator, eventuelt under tilsætning af et opløsnings- eller fortyndingsmiddel, ved temperaturer fra 0 til 100°C fremstiller phosphonoravsyretetraalkylester, hvorpå denne uden indskudte rensnings- eller koncentreringsoperationer omsættes med 0,9-1,1 mol acrylsyrealkylester pr. mol fremstillet (PBTC) i nærværelse af
15 en alkalisk katalysator, eventuelt under tilsætning af et opløsnings- eller fortyndingsmiddel, ved temperaturer fra -20 til 80°C til 2-phosphonobutan-1,2,4-tricarboxylsyrepentaalkylester, hvorefter denne uden indskudte rensnings- eller koncentreringsoperationer underkastes en sur hydrolyse
20 ved 100-150°C.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at alkylesterne ens eller uafhængigt af hinanden er methyl- og ethylestere.

25 3. Fremgangsmåde ifølge krav 1-2, k e n d e t e g n e t ved, at de alkaliske katalysatorer er alkalimethanolat eller alkaliethanolat.

4. Fremgangsmåde ifølge krav 1-3, k e n d e t e g n e t ved, at opløsnings- eller fortyndingsmidlerne er
30 methanol og/eller ethanol.

5. Fremgangsmåde ifølge krav 1-4, k e n d e t e g n e t ved, at den sure hydrolyse gennemføres egenkatalytisk uden tilsætning af fremmed syre.