

(19) HU

MAGYAR
NÉPKÖZTÁRSASÁG



ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL

SZABADALMI LEÍRÁS

B

(11) 188 527

Nemzetközi
osztályjelzet:
(51) NSZO₄

C 07 F 9/53

A bejelentés napja: (22) 83. 01. 11.

(21) 82/83

A bejelentés elsőbbsége:

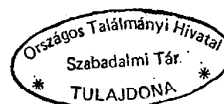
(33)
JP

(32)
82. 01. 12.

(31)
(3718/82)

A közzététel napja: (41) (42) 84. 06. 28.

Megjelent: (45) 88. 04. 20.



Feltaláló(k): (72)

Tokuyama Kanji, vegyész, Osaka, Tanaka Mamoru, vegyész,
Ibaraki, Nishitani Yasuhiro, vegyész, Izumi, Nagata Wataru, ve-
gyész, Nishinomiya, JP

Szabadalmas: (73)

Shionogi and Co., Ltd., Osaka, JP

(54)

ELJÁRÁS FOSZFIN-OXID-SZÁRMAZÉKOK ELŐÁLLÍTÁSÁRA

(57) KIVONAT

Az új eljárás során trifenil-, illetve trialkoxi-foszfin-
szulfidot klóroznak és hidrolizálnak.

A vegyületek vegyipari segédanyagok.

A találmány tárgya eljárás trifenil-, illetve tri(1–4 szénatomos alkoxi)-foszfin-oxid előállítására, a megfelelő foszfin-szulfid-származék klórozása és az így kapott termékek hidrolízise útján.

Japánban évenként több ezer tonna trifenil-foszfin használnak fel kéntelenítő reagensként. Mint ismeretes, az így kapott szulfidot foszfin-oxid-származékká alakítják, amely környezetszennyezés nélkül könnyen kezelhető. Így például, ha triaril-foszfin-szulfidot kénsavval dimetil-szulfoxidban visszafolyatás közben kezelnek, akkor a megfelelő triaril-foszfin-oxidot, ként és dimetil-szulfidot kapnak [Synthesis, 307/1973]. A dimetil-szulfoxid oldószer azonban költséges, a melegítése energiát igényel és a képződött dimetil-szulfidnak olyan elviselhetetlen szaga van, hogy ez egy másik költséges környezetszennyeződés elleni kezelést igényel. Ezért a fent említett eljárás iparilag nem használható. A triaril-foszfin-szulfidokat perkarbonsavval oxidálva is a megfelelő oxidok képződnek (a találmány feltalálójának nyilvánosára nem hozott kísérlete). Ez a módszer azonban költséges, veszélyes és nehézkes, így ipari méretekben kifizetődően nem használható.

A találmány feltalálói olyan eljárást kerestek, amelyből ezek a hátrányok nincsenek meg. Sikerült is kidolgozni egy új módszert, amelynél olcsó reagens, enyhe reakciókörülmények között használható. Az ily módon tökéletesített reakciókörülmények a különféle ipari követelményekkel jól összeegyeztethetők.

A találmány szerinti eljárásnál kiindulási anyagként használt foszfin-szulfid-származékok a trifenil-foszfin-szulfid és a tri(1–4 szénatomos alkoxi)-foszfin-szulfid.

Előnyös klórozó reagens a tionil-klorid, foszfor-pentaklorid, klór, nátrium-hipoklorit, kálium-hipoklorit, kalcium-hipoklorit, de más klórozószerek is alkalmazhatók. Más halogénezőszerek is használhatók, de ezek ritka előfordulásuk és magas áruk miatt nem előnyösebbek a klórozószerekénél.

A klórozást általában a reagensre inert oldószerben végezzük.

A vizet, amit a klórozott köztitermék hidrolíziséhez használunk, rendszerint gyengén bázisosá tesszük, például a pH-értékét valamely könnyen beszerezhető alkálifém- vagy alkáliföldfém-hidroxiddal, -karbonáttal vagy -hidrogén-karbonáttal 7,5–9-re beállítjuk. A klórozott köztiterméket szokásos körülmények között hidrolizáljuk. Ehhez a hidrolízishez megfelelő reagens lehet egy vizes hipoklorit-só vagy más bázisos klórozószert is. A reakcióközeg tartalmazhat inert oldószert.

A klórozószert és a vizet egyidejűleg alkalmazhatjuk.

A legmegfelelőbb reagens egy vizes hipoklorid-oldat, és ebben az esetben a megfelelő foszfin-oxid a klórozott köztitermék izolálása nélkül, közvetlenül előállítható. Így az eljárás sokkal kényelmesebb és olcsóbb.

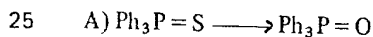
Egy tipikus eljárás során a foszfin-szulfid-származékot 1–50 térfogat észter-oldószerben, például etil-acetátban vagy éter-oldószerben, például dioxánban vagy tetrahidrofuránban szuszpendáljuk, 1–10 mólegyenérték klórozó reagenssel, például tionil-kloriddal, foszfor-oxid-kloriddal, foszfor-pentakloriddal vagy klórral keverjük 0–40 °C hőmérsékleten 10 perc–5 óra időtartamig és a reakciókeveréket feleslegben alkalmazott vizes bázissal, például nátrium-hidroxiddal, nátrium-karbonáttal vagy nátrium-hidrogén-karbonáttal 10 perc–5 óra időtartamig 0–40 °C hőmérsékleten mossuk, s így kapjuk az előállítani kívánt foszfin-oxidot.

Egy másik tipikus eljárás során a foszfin-szulfid-származékot 1–50 térfogat vizes bázis, például nátrium-hidroxid, nátrium-karbonát vagy nátrium-hidrogén-karbonát és 1–50 térfogat 1–5 szénatomos alkanol, például metanol, etanol, propanol, butanol, izobutanol, n-pentanol vagy izopentanol keverékében szuszpendáljuk és a szuszpenziót 10 perc–5 óra, előnyösen 1–2 óra időtartamig –5 °C és 100 °C közötti, előnyösen 0–40 °C hőmérsékleten 1–10 mólegyenérték klórral vagy vizes hipoklorittal, előnyösen nátrium- vagy kalcium-hipoklorittal kezeljük.

A klórozó reagens mennyiségét előnyösen úgy határozzuk meg, hogy a reakciókeverék oxidációs–redukációs potenciálját mérjük, például jód-keményítő indikátorpapírt vagy polarográfiás vagy potenciometrikus módszert használva, hogy a feleslegben hozzáadott klórozó reagens következtében beálló mellékreakciókat elkerüljük.

A terméket a szokásos módszerek, például extrakció, kristályosítás, átkristályosítás vagy mosás alkalmazásával izolálhatjuk és tisztíthatjuk.

A találmány szerinti eljárás kiviteli módjait a példák szemléltetik.



1. példa (Tionil-kloriddal)

30 0,3 g trifenil-foszfin-szulfid és 10 ml etil-acetát keverékéhez szobahőmérsékleten 0,16 ml tionil-kloridot adunk, és az elegyet ugyanezen a hőmérsékleten 2 órán át keverjük. Ezután a reakciókeveréket 20 ml 6 %-os vizes nátrium-hidrogén-karbonáttal kirázzuk és az így kapott masszát még 2 órán át keverjük. A reakcióelegyet egy ideig állni hagyjuk, a képződött szerves fázist vízzel mossuk, a szilárd anyagot kiszűrjük és a szűrletet szárazra pároljuk. A maradékot éterből kristályosítjuk, így 0,26 g trifenil-foszfin-oxidot kapunk, amelynek olvadáspontja 155–156 °C.

2. példa (Foszfor-pentakloriddal)

45 0,74 g trifenil-foszfin-szulfidot etil-acetátban szuszpendálunk, a szuszpenzióhoz jeges hűtés közben 1,2 g foszfor-pentakloridot adunk, és az elegyet szobahőmérsékleten 1 órán át keverjük. Ezután a keverékhez 50 ml 10 %-os vizes nátrium-karbonátot adunk, és az így kapott keveréket szobahőmérsékleten 4 órán át keverjük. A reakciókeveréket az 1. példában leírtakhoz hasonlóan feldolgozzuk, így 0,70 g trifenil-foszfin-oxidot kapunk, amelynek olvadáspontja 154–156 °C.

3. példa (Klörgázzal)

55 11,03 g trifenil-foszfin-szulfid és 200 ml etil-acetát keverékén szobahőmérsékleten körülbelül 2,2 mólegyenérték klörgázt buborékoltatunk át. Az így kapott keveréket 350 ml 6 %-os vizes nátrium-hidrogén-karbonáttal semlegesítjük, és szobahőmérsékleten 10 percig keverjük. A reakciókeveréket az 1. példa szerint feldolgozzuk, így 10 g trifenil-foszfin-oxidot kapunk, amelynek olvadáspontja 154–157 °C.

4. példa (Nátrium-hipoklorittal)

50 ml izopropanol, 7,0 g trifetil-foszfín-szulfid és 15 ml 2,5 %-os vizes nátrium-hidrogén-karbonát keverékéhez 15–20 °C hőmérsékleten 90 ml 6 %-os vizes nátrium-hipokloritot adunk, és az elegyet 20 °C-on 1,5 órán át keverjük. A szerves fázist elkülönítjük és vízzel hígítjuk, így a trifetil-foszfín-oxid kristályok alakjában kiválik. A csapadékot vízzel mossuk és szárítjuk, így 6,1 g terméket kapunk, amelynek olvadáspontja 154–156 °C.

5. példa (Kalcium-hipoklorittal)

A 4. példában leírtak szerint járunk el, de a 6 %-os vizes nátrium-hipoklorit helyett 70 ml vízben oldott 5,5 g kalcium-hipokloritot alkalmazunk, s így ugyanazt a terméket kapjuk.

6. példa (Nátrium-hipoklorittal)

125 ml metanol, 7,5 g trifetil-foszfín-szulfid és 25 ml 2,5 %-os vizes nátrium-hidrogén-karbonát keverékéhez 10–15 °C hőmérsékleten 125 ml 14,3 %-os vizes nátrium-hipokloritot adunk, és az elegyet a fenti hőmérsékleten 1 órán át keverjük. A reakciókeveréket ezután 500 ml vízzel hígítjuk, a kivált kristályokat kiszűrjük, vízzel mossuk és szárítjuk. Így 6,5 g trifetil-foszfín-oxidot kapunk, amelynek olvadáspontja 154–157 °C.

7. példa (Klór-gázzal)

50 ml izobutanol, 7,0 g trifetil-foszfín-szulfid és 50 ml 5 %-os vizes nátrium-hidroxid keverékén 15 °C hőmérsékleten klór-gázt buborékoltatunk át, amíg észrevehető mennyiségű kiindulási szulfid vékonyrétegkromatográfiásan már nem mutatható ki. A reakciókeveréket egy ideig állni hagyjuk és a szerves fázist elkülönítjük. A szerves fázist vízzel mossuk és szárazra pároljuk. A maradékot éterrel eldörzsölve kapjuk a trifetil-foszfín-oxidot.



8. példa (Nátrium-hipoklorittal)

125 ml izopropanol, 10,0 g trietoxi-foszfín-szulfid és 2 %-os vizes nátrium-hidrogén-karbonát keverékéhez 125 ml 6 %-os vizes nátrium-hipokloritot adunk és az elegyet 30 percig keverjük. A reakciókeveréket éterrel extraháljuk, és az extraktumot szárazra pároljuk. A maradékot csökkentett nyomáson desztilláljuk, így 8,0 g trietoxi-foszfín-oxidot kapunk, amelynek forráspontja (fp.₂₅) 103 °C.

Szabadalmi igénypontok

- 15 1. Eljárás trifetil-, illetve tri(1–4 szénatomos alkoxi)-foszfín-oxid előállítására *azzal jellemezve*, hogy trifetil-, illetve tri(1–4 szénatomos alkoxi)-foszfín-szulfidot adott esetben víztartalmú közömbös szerves oldószerben 0–40 °C-on 1–10 mólegyenérték klórozószerezrel klórozunk és vizes bázissal 0–40 °C-on hidrolizáljuk.
- 20 2. Az 1. igénypont szerinti eljárás *azzal jellemezve*, hogy a klórozást tionil-kloriddal, foszfor-pentakloriddal, alkálifém-hipoklorittal, kalcium-hipoklorittal vagy klórral végezzük.
- 25 3. A 2. igénypont szerinti eljárás *azzal jellemezve*, hogy a klórozást hipoklorit-sóval végezzük.
4. Az 1. igénypont szerinti eljárás *azzal jellemezve*, hogy oldószerként észtert vagy vizes alkanolt használunk.
- 30 5. A 4. igénypont szerinti eljárás *azzal jellemezve*, hogy oldószerként etil-acetátot, vizes metanolt, vizes etanolt, vizes propanolt, vizes butanolt vagy vizes izobutanolt alkalmazunk.
- 35 6. Az 5. igénypont szerinti eljárás *azzal jellemezve*, hogy a klórozást 1–50 térfogatrészt oldószerben végezzük.
7. Az 1. igénypont szerinti eljárás *azzal jellemezve*, hogy a hidrolízist alkálifém- vagy alkáliföldfém-hidroxiddal, -karbonáttal vagy -hidrogén-karbonáttal vizes oldatban végezzük.
- 40 8. A 7. igénypont szerinti eljárás *azzal jellemezve*, hogy alkálifém-vegyületként nátrium-vegyületet használunk.
9. Az 1. igénypont szerinti eljárás *azzal jellemezve*, hogy a klórozást és a hidrolízist egyidejűleg végezzük.
- 45

Ábra nélkül
