



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU 204 721

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(61)
(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 03 07 79
(21) PV 4667-79

(40) Zveřejněno 31 07 88
(45) Vydáno 01 07 83

(11) (B1)
B₁

(51) Int. Cl.³ C 07 F 9/40

(75)
Autor vynálezu

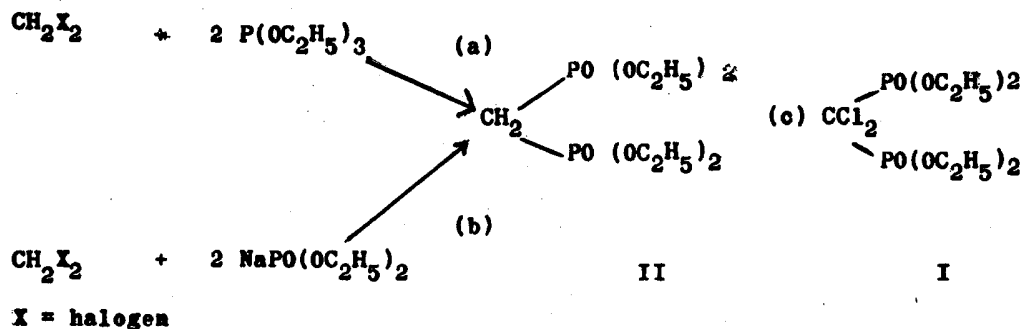
STANĚK JAN, RNDr. CSc., HEŘMÁNKOVÁ VĚRA ing., INEMAN VÁCLAV
a JARÝ JIŘÍ doc.ing.CSc., PRAHA

(54) Způsob výroby tetraethylesteru kyseliny
dichlormethylendifosfonové

1

Vynález se týká způsobu výroby tetraethylesteru kyseliny dichlormethylendifosfonové (I), který je cenným meziproduktem při synthese 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 methodami. Příkladem takové přípravy je hydrolysa 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).

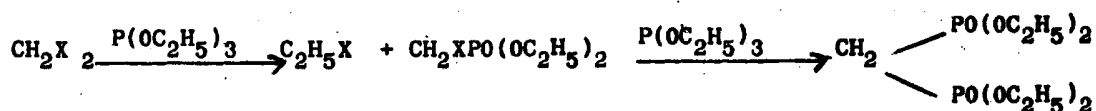
Dotavadní postup výroby tetraethylesteru kyseliny dichlormethylendifosfonové (I) lze shrnout pod obecné Schema 1, kde druhý reakční stupeň (c), chlorace tetraethylesteru kyseliny methylendifosfonové (II) byla postupem času dovedena takřka k dokonalosti.



Schema 1

Výtěžek reakce (c) při použití chlornanu ve vodném prostředí, eventuálně za přítomnosti chloridu uhličitého, dosahuje až 85% (J. Organometal. Chem. 59, 237 (1973); U.S. 3,624,188).

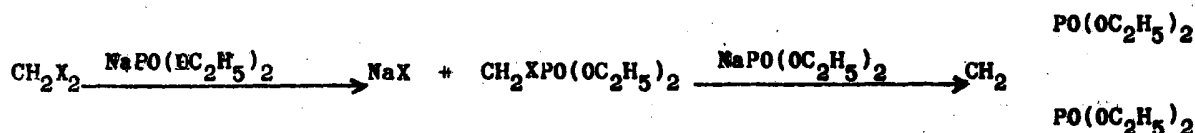
Výchozí surovina pro halogenaci, tetraethylester kyseliny methylen difosfonové (II), se připravuje podstatně obtížněji. Michaelis-Arbusovova reakce (a), která u primárních halogenidů probíhá velice snadno, je u dihalogenmethanů spojena se značnými komplikacemi. Výtěžek reakce diiodmethanu s triethylfosfitem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



X = halogen

reakčních stupních, s izolací diethylesteru kyseliny chlormethylfosfonové jako mezipro-
duktu, 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).

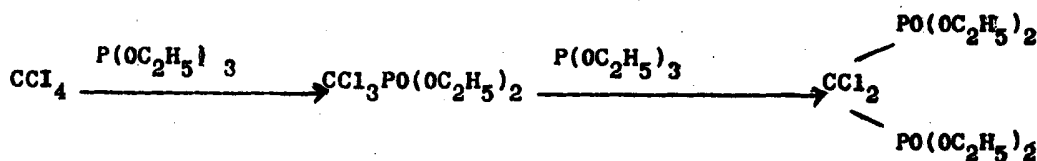
Michaelis-Beckerova reakce (b) probíhá u dihalogenmethanů ještě obtížněji (J.Chem.Soc. 1959, 2266); i při provádění ve dvou oddělených stadiích nepřesáhne celkový výtěžek



X = halogen

reakce ca. 40% (Monatsh.Chem. 81, 202 (1950).

Podstata způsobu výroby tetraethylesteru kyseliny dichlormethylendifosfonové (I) spočívá podle vynálezu v tom, že se na chlorid uhličitý působí triethylfosfitem za podmínek umožňujících radikálovou reakci, nejlépe za ozařování středotlakou rtuťovou výbojkou. Primárně vzniklý diethylester kyseliny trichlormethylfosfonové (III)



III

I

reaguje s další molekulou triethylfosfitu za vzniku požadovaného tetraethylesteru I, který se ze směsi s nadbytečným triethylfosfitem, nezreagovaným diethylesterem III a dalšími produkty isoluje běžnými postupy, jako je např. destilace. Ethylchlorid oddestilová v průběhu reakce. Záměna druhého atomu chloru je podstatně pomalejší, než reakce do prvního stupně; třetí atom chloru lze substituovat ještě obtížněji, nicméně v nedestilujícím zbytku byla pomocí hmotnostní spektrometrie prokázána přítomnost hexaethylesteru kyseliny chlormethintrifosfonové.

Struktura sirupovitého tetraethylesteru kyseliny dichlormethylendifosfonové (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 analýsy, z hmotnostních spekter a z výsledku hydrolysy, vedoucí ke krystalické kyselině kladronové.

Při ozařování směsi chloridu uhličitého a triethylfosfitu v poměru ca. 1 : 10 středotlakovou rtuťovou výbojkou po dobu 9 hodin při 75°C se získá přibližně 45% tetraethylesteru kyseliny dichlormethylendifosfonové (I) a přibližně 50% diethylesteru kyseliny trichlormethylfosfonové (III). (Diethylester III lze námi popsáním postupem převést na produkt I.) Výtěžek tetraethylesteru I roste postupně s dobou ozařování. Vyšší poměr složek než 10 : 1 rychlost reakce výrazně nezvyšuje. S rostoucí teplotou rychlost reakce roste, nicméně průběh reakce je uspokojivý i při teplotě laboratoře.

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

1. Použití chloridu uhličitého místo dobromethanu nebo dijomethanu.
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 středotlakovou rtuťovou výbojkou a zpětným chladičem bylo v atmosféře dusíku smícháno 9,5 ml chloridu uhličitého a 116 g triethylfosfitu, teplota reakční směsi byla udržována na 75°C. Sledované množství unikajícího ethylchloridu sloužilo k přibližnému odhadu průběhu reakce. Po devítihodinovém ozařování byla reakční směs dělena frakční destilací; po 89 g triethylfosfitu (55°C / 1,8 kPa destiloval diethylester kyseliny trichlormethylfosfonové (III) (70°C / 7 Pa; 12,2 g; MS-data: m/e 255 (M+1), 227m 137, 117, 109, 91, 81), následovaný tetraethylesterem kyseliny dichlormethylendifosfonové (I, 120°C / 7 Pa; 16,4 g; MS-data: m/e 357 (M+1), 332, 295, 294, 267, 266, 210, 139, 186, 159, 155, 127, 109, 99, 81, 65). Pro $C_8H_{20}Cl_2P_2O_6$ (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, které 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.

P R Ě D M Ě T V Y N Ě L E Z U

1. Způsob výroby tetraethylesteru kyseliny dichlormethylendifosfonové (I) vyznačující se tím, že se na chlorid uhličitý 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 isoluje běžným postupem, nypř. destilací.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se chlorid uhličitý a triethylfosfit v poměru 1 : 5 až 1 : 7 nechají reagovat při teplotě 70 až 90°C po dobu 6 až 10 hodin.