PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 :		(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: **WO 99/28326**
C07F 9/00	**A2**	(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 10. Juni 1999 (10.06.99)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/07363

(22) Internationales Anmeldedatum: 17. November 1998 (17.11.98)

(30) Prioritätsdaten:

197 52 736.1	28. November 1997 (28.11.97)	DE
198 51 730.0	10. November 1998 (10.11.98)	DE

(71) Anmelder: CLARIANT GMBH [DE/DE]; Brüningstrasse 50, D–65929 Frankfurt am Main (DE).

(72) Erfinder: WEFERLING, Norbert; Schaesbergstrasse 13, D–50354 Hürth (DE). STELZER, Othmar; Auf der Kante 67, D–42349 Wuppertal (DE). KOLBE, Günter; Poststrasse 33, D–50169 Kerpen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, CA, CN, JP, KR, MX, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht
Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.

(54) Title: METHOD FOR ALKYLATING ELEMENTAL PHOSPHOR

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR ALKYLIERUNG VON ELEMENTAREM PHOSPHOR

(57) Abstract

The invention relates to a method for producing alkali and/or alkaline–earth salts of alkylphosphonous acids and dialkylphosphinic acids from elemental yellow phosphor and alkyl halides, characterised in that the reaction takes place in the presence of aqueous alkali or alkaline–earth hydroxide or mixtures thereof. The invention also relates to the use of the compounds obtained according to the inventive method for producing flameproofing agents, extracting agents and plant protection agents.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Alkali– und/oder Erdalkalisalzen von Alkylphosphonigen Säuren und Dialkylphosphinsäuren aus elementarem gelbem Phosphor und Alkylhalogeniden, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion in Gegenwart von wäßrigem Alkali– oder Erdalkalihydroxid oder Gemischen davon erfolgt. Die Erfindung betrifft ebenfalls die Verwendung der nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellten Verbindungen zur Herstellung von Flammschutzmitteln, Extraktions– und Pflanzenschutzmitteln.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	**ES**	Spanien	**LS**	Lesotho	**SI**	Slowenien
AM	Armenien	**FI**	Finnland	**LT**	Litauen	**SK**	Slowakei
AT	Österreich	**FR**	Frankreich	**LU**	Luxemburg	**SN**	Senegal
AU	Australien	**GA**	Gabun	**LV**	Lettland	**SZ**	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	**GB**	Vereinigtes Königreich	**MC**	Monaco	**TD**	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	**GE**	Georgien	**MD**	Republik Moldau	**TG**	Togo
BB	Barbados	**GH**	Ghana	**MG**	Madagaskar	**TJ**	Tadschikistan
BE	Belgien	**GN**	Guinea	**MK**	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	**TM**	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	**GR**	Griechenland			**TR**	Türkei
BG	Bulgarien	**HU**	Ungarn	**ML**	Mali	**TT**	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	**IE**	Irland	**MN**	Mongolei	**UA**	Ukraine
BR	Brasilien	**IL**	Israel	**MR**	Mauretanien	**UG**	Uganda
BY	Belarus	**IS**	Island	**MW**	Malawi	**US**	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	**IT**	Italien	**MX**	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	**JP**	Japan	**NE**	Niger	**UZ**	Usbekistan
CG	Kongo	**KE**	Kenia	**NL**	Niederlande	**VN**	Vietnam
CH	Schweiz	**KG**	Kirgisistan	**NO**	Norwegen	**YU**	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	**KP**	Demokratische Volksrepublik Korea	**NZ**	Neuseeland	**ZW**	Zimbabwe
CM	Kamerun			**PL**	Polen		
CN	China	**KR**	Republik Korea	**PT**	Portugal		
CU	Kuba	**KZ**	Kasachstan	**RO**	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	**LC**	St. Lucia	**RU**	Russische Föderation		
DE	Deutschland	**LI**	Liechtenstein	**SD**	Sudan		
DK	Dänemark	**LK**	Sri Lanka	**SE**	Schweden		
EE	Estland	**LR**	Liberia	**SG**	Singapur		

Verfahren zur Alkylierung von elementarem Phosphor

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Alkali- und/oder Erdalkalisalzen von Alkylphosphonigen Säuren und Dialkylphosphinsäuren aus elementarem gelbem Phosphor und Alkylhalogeniden.

Organische Phosphorverbindungen gewinnen zunehmend an technischer Bedeutung. Sie werden hauptsächlich zur Herstellung von Herbiziden oder als Herbizid selbst, als Extraktionsmittel und als Flammschutzmittel eingesetzt. Als Ausgangsmaterialien werden bevorzugt PH_3 und Phosphorhalogenide verwendet, die ihrerseits wiederum aus gelbem Phosphor hergestellt werden müssen.

Bisher sind nur wenige Verfahren bekannt, mit denen sich organische Phosphor- verbindungen mit mehr als einer Phosphor-Kohlenstoff-Bindung aus einfachen Ausgangsmaterialien herstellen lassen.

Die Umsetzung von rotem Phosphor im superbasischen Medium Dimethylsulfoxid/-Kaliumhydroxid (DMSO/KOH) mit Acetylenen oder Olefinen als Alkylierungsmittel (Trofimov et al., Phosphorus, Sulfur and Silicon 55, 271 ,1991) liefert bevorzugt Triorganylphosphane und -oxide.

Die Alkylierung von rotem Phosphor mit Acrylnitril führt unter den vorgenannten Bedingungen bei Ultrabeschallung des Reaktionsgemisches vorwiegend zu sekundärem Phosphanoxid. Wird 1,1-Diphenylethylen eingesetzt, erhält man dabei tert. Phosphanoxid (30%), sek. Phosphanoxid (10 %) und Phosphinsäure (35 %) [D. Semenzin et al., Tetrahedron Letters 35, 3297, 1994].

Auch ist versucht worden (Trofimov et al., Main Group Chem. News 4, 18, 1996, Phosphorus, Sulfur and Silicon, 109/110, 601, 1996), elementaren Phosphor in seiner roten Modifikation mit Alkylhalogeniden in Anwesenheit von Kaliumhydroxid, Wasser, Dioxan und einem Phasen-Transfer-Katalysator umzusetzen. Als Hauptprodukt wurden tert. Phosphanoxide gefunden (bis zu 75 % bei Benzylbromid, etwa 60 - 65 % bei Butylbromid). Als Nebenprodukte werden sek. Phosphanoxide und Phosphinsäureester mit 19 % bzw. 6 % erhalten, erstere aber nur in Anwesenheit von Zinkpulver als reduzierendem Agens.

Die vorgenannten Verfahren weisen jedoch den Nachteil auf, daß zunächst erst einmal der rote Phosphor oder aber Phosphororganische Zwischenprodukte hergestellt werden müssen. Diese Verfahren sind technisch sehr aufwendig und somit auch nicht wirtschaftlich, die erzeugten Produkte müssen oft mühsam nachgereinigt werden. Gerade die gezielte Herstellung bestimmter Verbindungen in hoher Ausbeute ist oftmals besonders schwierig.

Wesentlich günstiger wäre daher eine Synthese, die *direkt* von elementarem gelbem Phosphor ausgeht und unter Verwendung weiterer, technisch leicht verfügbarer Einsatzstoffe auf einfache Art und Weise zu den gewünschten Alkali- oder Erdalkalisalzen von Alkylphosphonigen Säuren und Dialkylphosphinsäuren führen würde.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Alkali- und/oder Erdalkalisalzen von Alkylphosphonigen Säuren und Dialkylphosphinsäuren zur Verfügung zu stellen, das die vorgenannten Nachteile vermeidet und mit dem sich die gewünschten Endprodukte in den entsprechenden Mengenverhältnissen problemlos herstellen lassen.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren der eingangs beschriebenen Art, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion in Gegenwart von wäßrigem Alkali- oder Erdalkalihydroxid oder Gemischen davon erfolgt.

Bevorzugt wird die Reaktion in einem Zwei-Phasen-System aus wäßrigem Alkali- oder Erdalkalihydroxid oder Gemischen davon und einem organischen Lösungsmittel durchgeführt.

Bevorzugt werden als Alkylhalogenide Methylchlorid oder Methylbromid eingesetzt.

Bevorzugt werden als organische Lösungsmittel geradkettige oder verzweigte Alkane, alkylsubstituierte aromatische Lösungsmittel, mit Wasser nicht oder nur teilweise mischbare Alkohole oder Ether, allein oder in Kombination miteinander, verwendet.

Besonders bevorzugt wird als organisches Lösungsmittel Toluol, allein oder in Kombination mit Alkoholen, verwendet.

Bevorzugt wird die Reaktion in Anwesenheit eines Phasen-Transfer-Katalysators durchgeführt.

Bevorzugt handelt es sich bei dem Phasen-Transfer-Katalysator um Tetraalkylphosphoniumhalogenide, Triphenylalkylphosphoniumhalogenide oder Tetraorganylammoniumhalogenide.

Bevorzugt beträgt die Temperatur bei der Reaktion -20 bis +60 °C.

Besonders bevorzugt beträgt die Temperatur 0 bis 30 °C.

Bevorzugt wird die Reaktion unter einem Druck von 0 bis 10 bar durchgeführt.

Bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren so ausgeführt, daß man den gelben Phosphor in einem Lösungsmittel oder einem Lösungsmittelgemisch suspendiert und dann mit Alkylhalogenid und einer Verbindung der Formel MOH oder $M'(OH)_2$ oder Gemischen davon, in denen M ein Alkalimetall und M' ein Erdalkalimetall bedeutet, umsetzt.

Bevorzugt werden der gelbe Phosphor und das Alkylhalogenid im molaren Verhältnis von 1:1 bis 1:3 miteinander umgesetzt, wobei das molare Verhältnis von gelbem Phosphor zur Verbindung der Formel MOH oder $M'(OH)_2$ 1:1 bis 1:5 beträgt.

Bevorzugt wird das nach der Umsetzung erhaltene Zwei-Phasen-System separiert und als wäßrige Phase weiterverarbeitet.

Die Erfindung betrifft auch die Verwendung der erfindungsgemäß hergestellten Alkali- und/oder Erdalkalisalze von Alkylphosphonigen Säuren und Dialkylphosphinsäuren zur Herstellung von Flammschutzmitteln, Extraktions- und Pflanzenschutzmitteln.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß sich elementarer gelber Phosphor nach dem erfindungsgemäßen Verfahren mit Alkylhalogeniden im Zweiphasensystem (organisches Lösemittel/wäßriges Alkalihydroxid) und ggf. in Anwesenheit eines (Phasen-Transfer-) Katalysators unter äußerst milden Bedingungen zu einem Produktgemisch umsetzen läßt, das als Hauptprodukt das Salz der entsprechenden Alkylphosphonigen Säure RP(:O)HOH enthält. Als weitere, technisch nutzbare phosphorhaltige Produkte werden Salze der Hypophosphorigen und der Phosphorigen Säure gefunden, neben dem ebenfalls wertvollen Salz der Dialkylphosphinsäure $R_2P(:O)OH$.

Daneben können geringe Mengen an Trialkylphosphanoxid $R_3P(:O)$, Dialkylphosphanoxid und nicht identifizierte Phosphorverbindungen entstehen, die auf übliche Weise aus dem Produktgemisch entfernt werden. Als Nebenprodukt entsteht ferner Wasserstoff, der problemlos aus dem Reaktionsgemisch abgetrennt werden kann.

Überraschenderweise entstehen nach dem erfindungsgemäßen Verfahren weder Phosphin (PH_3) noch Alkylphosphane (RPH_2, R_2PH) in nennenswerten Mengen. Durch Wahl geeigneter Reaktionsbedingungen - wie dem Hinzufügen geringer Anteile von Alkoholen zur org. Phase - wird die Bildung sämtlicher nicht identifizierter phosphorhaltiger Nebenprodukte zugunsten der drei Hauptprodukte, nämlich den Salzen der Alkylphosphonige Säure, der Hypohosphorigen Säure und der Phosphorigen Säure, auf ein überraschend geringes Maß von wenigen Mol% des eingesetzten gelben Phosphors minimiert.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann beispielsweise so ausgeführt werden, daß man das Lösungsmittel zusammen mit dem Phasen-Transfer-Katalysator vorlegt und ggf. über den Schmelzpunkt des gelben Phosphors hinaus erwärmt, dann den elementaren (gelben) Phosphor zufügt, das Gemisch unter starkem Rühren auf Temperaturen von beispielsweise -10 bis +30 °C abkühlt und anschließend das Alkylhalogenid zufügt.

Die Reaktion wird durch Zugabe von Alkalilauge gestartet. Nach Beendigung der Reaktion kann das Reaktionssystem beispielsweise mit Wasser verdünnt werden und anschließend werden die leichtflüchtigen Anteile (H_2, PH_3, RPH_2, R_2PH und überschüssiges Alkylhalogenid etc.) entfernt.

Man erhält hiernach ein wäßrig/organisches Zwei-Phasen-System, dessen Phasen getrennt werden. Die Inhaltsstoffe aus den Phasen werden analytisch bestimmt.

Die wäßrige Phase kann nach den bekannten Verfahren des Standes der Technik aufgearbeitet werden, um die reinen Säuren, wie beispielsweise Alkylphosphonige Säure zu gewinnen (etwa durch Ionenaustausch oder Destillation).

Bei der vorgenannten Reaktion können vorteilhafterweise auch Gemische von Alkali- und Erdalkalihydroxiden eingesetzt werden, um bei der Reaktion entstehendes Phosphit, beispielsweise als $Ca(HPO_3)$ abzutrennen.

Die Reaktionspartner können auch in anderer Reihenfolge zusammengegeben werden, beispielsweise dadurch, daß man diese kontinuierlich in dem oben definierten Molverhältnis in einen Reaktor (Druckrohr, Druckreaktor oder Kaskade) einträgt und nach Verweilzeiten von 0,5 bis 2 h aus dem Reaktor wieder ausschleust. Die nach der Phasentrennung erhaltene organische Phase, die noch die Hauptmenge des ggf. eingesetzten Phasen-Transfer-Katalysators enthält, wird zweckmäßigerweise recyclisiert.

Beispiel 1

In einem 5-Liter-Druckreaktor aus Edelstahl wurden 2 l Toluol und 25 g (0,05 Mol) Tributyl-hexadecylphosphoniumbromid vorgelegt und auf ca. 60 °C aufgeheizt. Es wurden 62 g (2 Mol) geschmolzener gelber Phosphor in den Reaktor eingetragen und dann unter starkem Rühren auf 0 °C abgekühlt. Anschließend wurden 151 g (3 Mol) Methylchlorid einkondensiert.

Bei 0 °C wurden innerhalb einer Stunde 600 g einer 56 %igen KOH-Lösung (6 Mol KOH) eingepumpt. Die Reaktionswärme wurde durch Kühlen des Reaktormantels abgeführt und die Temperatur im Reaktorinneren während der Zugabezeit auf 0 bis +2 °C gehalten. Nach einstündiger Nachreaktionszeit bei 0 °C wurde auf Raumtemperatur erwärmt und der gesamte Ansatz mit 1 l Wasser verdünnt.

Der Reaktor wurde über eine Verbrennung entspannt, wobei der entstandene Wasserstoff, überschüssiges Methylchlorid und Spuren von gasförmigen Phosphinen (PH_3, $MePH_2$) verbrannt wurden. Man erhielt als Rückstand zwei homogene flüssige Phasen, die keinen gelben Phosphor mehr enthielten. Die Phasen wurden separiert abgelassen und mittels ^{31}P-NMR-Spektroskopie analysiert.

	wäßrige Phase (Mol%Phosphor)
Trimethylphosphanoxid	2,3
Dimethylphosphinsäure K-Salz	0,5
Methylphosphonige Säure K-Salz	64,2
Phosphorige Säure K-Salz	15,8
Hypophosphorige Säure K-Salz	14,2
Nicht identifizierte Verbindungen	3,1

Beispiel 2

Es wurde vorgegangen wie in Beispiel 1, jedoch betrug die Reaktionstemperatur 25 °C.

Analyse:

	wäßrige Phase (Mol% Phosphor)
Trimethylphosphanoxid	2,5
Dimethylphosphinsäure K-Salz	18,0
Methylphosphonige Säure K-Salz	54,4
Phosphorige Säure K-Salz	13,3
Hypophosphorige Säure K-Salz	6,0
Nicht identifizierte Verbindungen	5,7

Beispiel 3

In einem 2-Liter-Rührkolben wurden 500 ml Diethylenglycoldiethylether, 13 g (0,026 Mol) Tributylhexadecylphosphoniumbromid und 93 g (1 Mol) n-Butylchlorid vorgelegt. Zu dieser Lösung wurde bei Raumtemperatur eine Lösung von 150 g NaOH (3,75 Mol) in 150 g Wasser zudosiert.

Zu dem kräftig gerührten Zweiphasengemisch tropfte man innerhalb von 1 Stunde bei 0 °C 15,5 g (0,5 Mol) geschmolzenen gelben Phosphor. Nach weiteren 3 h Reaktionszeit separierte man die beiden klaren Phasen und charakterisierte die entstandenen Reaktionsprodukte mittels ^{31}P-NMR-Spektroskopie:

	Wäßrige Phase (Mol% Phosphor)
Butylphosphonige Säure Na-Salz	41
Hypophosphorige Säure Na-Salz	3
Phosphorige Säure Na-Salz	56
Nicht identifizierte Verbindungen	< 0,5

Beispiel 4

In einem 5 L Edelstahl-Druckreaktor wurde eine Lösung von 26,1 (0.05 Mol) Tributylhexadecylphosphoniumbromid in 1000 mL Toluol vorgelegt und auf 60°C vorgeheizt. Nach Zugabe von 62 g (2 Mol) gelbem Phosphor wurde unter intensivem Rühren auf –10°C abgekühlt und dann 202 g (4 Mol) Methylchlorid einkondensiert. Danach wurde innerhalb 2 Stunden 400 g 50 Gew.-%ige wässrige Natronlauge zudosiert, wobei die Temperatur auf -10°C gehalten wurde. Innerhalb einer Stunde wurde 400 g Wasser zugegeben, danach eine weitere Stunde nachgerührt, auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend der Reaktor über eine Verbrennung entspannt. Man erhielt zwei homogene flüssige Phasen, die getrennt und analysiert wurden.
Die wäßrige Phase (Auswaage: 920 g) enthielt 65,6 Mol% Methylphosphonige Säure, 14,9 Mol% Phosphorige Säure und 13,7 Mol% Hypophosphorige Säure sowie 2,8 Mol% Dimethylphosphinsäure in Form ihrer Natriumsalzesalze.

Beispiel 5

In einem 5 L Edelstahl-Druckreaktor wurde eine Lösung von 29 g (0.05 Mol) Tetraoctylphosphoniumbromid in 1000 mL Toluol vorgelegt und auf 60°C vorgeheizt. Nach Zugabe von 62 g (2 Mol) gelbem Phosphor wurde unter intensivem Rühren auf –10°C abgekühlt und dann 202 g (4 Mol) Methylchlorid einkondensiert. Danach wurde auf 20°C erwärmt und innerhalb von 2 Stunden 400 g 50 Gew.-%ige wässrige Natronlauge zudosiert, wobei die Temperatur auf 20°C gehalten wurde. Innerhalb einer Stunde wurde 400 g Wasser zugegeben, danach eine weitere Stunde nachgerührt, auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend der Reaktor über eine Verbrennung entspannt. Man erhielt zwei homogene flüssige Phasen, die getrennt und analysiert wurden.
Die wäßrige Phase (Auswaage: 940 g) enthielt 51,2 Mol% Methylphosphonige Säure, 24,7 Mol% Phosphorige Säure und 18,5 Mol% Hypophosphorige Säure sowie 2,6 Mol% Dimethylphosphinsäure in Form ihrer Natriumsalze.

Aus den in den Beispielen 1 bis 5 hergestellten Salzen lassen sich in bekannter Weise die Säuren, beispielsweise durch Ionenaustausch herstellen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Alkali- und/oder Erdalkalisalzen von Alkylphosphonigen Säuren und Dialkylphosphinsäuren aus elementarem gelbem Phosphor und Alkylhalogeniden, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion in Gegenwart von wäßrigem Alkali- oder Erdalkalihydroxid oder Gemischen davon erfolgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion in einem Zwei-Phasen-System aus wäßrigem Alkali- oder Erdalkalihydroxid oder Gemischen davon und einem organischen Lösungsmittel durchgeführt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Alkylhalogenide Methylchlorid oder Methylbromid eingesetzt werden.

4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als organische Lösungsmittel geradkettige oder verzweigte Alkane, alkylsubstituierte aromatische Lösungsmittel, mit Wasser nicht oder nur teilweise mischbare Alkohole oder Ether, allein oder in Kombination miteinander, verwendet werden.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als organisches Lösungsmittel Toluol, allein oder in Kombination mit Alkoholen, verwendet wird.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion in Anwesenheit eines Phasen-Transfer-Katalysators durchgeführt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Phasen-Transfer-Katalysator um Tetraalkylphosphoniumhalogenide, Triphenylalkylphosphoniumhalogenide oder Tetraorganylammoniumhalogenide handelt.

8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur bei der Reaktion -20 bis +60 °C beträgt.

9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur 0 bis 30 °C beträgt.

10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion unter einem Druck von 0 bis 10 bar durchgeführt wird.

11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man den gelben Phosphor in einem Lösungsmittel oder einem Lösungsmittelgemisch suspendiert und dann mit einem Alkylhalogenid und einer Verbindung der Formel MOH oder $M'(OH)_2$ oder Gemischen davon, in denen M ein Alkalimetall und M' ein Erdalkalimetall bedeutet, umsetzt.

12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß der gelbe Phosphor und das Alkylhalogenid im molaren Verhältnis von 1:1 bis 1:3 miteinander umgesetzt werden, wobei das molare Verhältnis von gelbem Phosphor zur Verbindung der Formel MOH oder $M'(OH)_2$ 1:1 bis 1:5 beträgt. .

13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß das nach der Umsetzung erhaltene Zwei-Phasen-System separiert und weiterverarbeitet wird.

14. Verwendung der nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13 hergestellten Alkali- und/oder Erdalkalisalze von Alkylphosphonigen Säuren und Dialkylphosphinsäuren zur Herstellung von Flammschutzmitteln, Extraktions- und Pflanzenschutzmitteln.