

(19) H U

SZABADALMI LEÍRÁS

SZOLGÁLATI TALÁLMÁNY

(11)

199488 B



MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG
ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL

(22) Bejelentés napja: 83.08.26. (21) 2992/83

(51) Int.Cl.₅
C 07 F 9/38

(41) (42) Közzététel napja: 1985.10.28.

(45) Megadás meghirdetésének dátuma
a Szabadalmi Közlönyben: 1990.02.28.



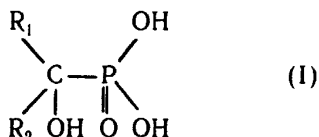
(72) Feltalálók:
dr.KÁLMÁN Erika 20%,
dr.ÖTVÖS László 4%,
dr.TELEGDI Lászlóné 15%,
KRAICSOVITS Ferenc 6%,
BOZÓKI Gábor 33%,
GRÓSZ Miklós 17%,
SUGÁR Lászlóné 2%,
NAGY János 2%,
TÍMÁR Ferencné 1%, Budapest (HU)

(73) Szabadalmaz:
MTA Központi Kémiai Kutató Intézete,
CAOLA Kozmetikai és Háztartásvég-
ipari Vállalat, Budapest (HU)

(54) ELJÁRÁS α -HIDROXI-ALKIL-FOSZFONSAVAK ELŐÁLLÍTÁSÁRA

(57) KIVONAT

A találmány tárgya eljárás az (I) általános képletű α -hidroxi-alkil-foszfonsavak előállítására



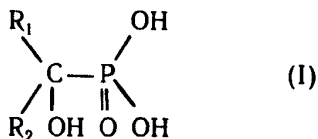
— a képletben R_1 —4 szénatomos alkilcsoportot, fenilcsoportot vagy fenil-(1—3 szénatomos alkil)-csoportot, R_2 pedig hidrogénatomot vagy 1—4 szénatomos alkilcsoportot jelent — oly módon, hogy R_1 -CO- R_2 általános képletű karbonil-vegyülethez legfeljebb 30°C hőmérsékleten foszfor-trikloridot adnak, 1—3

órás állás után a reakcióelegyhez jégecet adnak, a kapott reakcióelegyet 4—15 órán át legfeljebb 30°C-on tartják, majd a képződött közbenső terméket vízzel elhidrolizálják és az (I) általános képletű vegyületet elkülönítik. A találmány szerint 1 mól R_1 -CO- R_2 általános képletű karbonil-vegyületre vonatkoztatva 0,85—0,9 mól foszfor-trikloridot és 4—6 mól jégecetet használnak, a reakció lezajlása után a két fázisra szétvált elegy fázisait elválasztják, a felső fázist acetil-klorid kinyerésére elvezetik, és az alsó fázist 1 mól R_1 -CO- R_2 általános képletű karbonil-vegyületre vonatkoztatva 20—30 mól vízzel hidrolizálják.

HU 199488 B

A leírás terjedelme: 4 oldal

A találmány tárgya javított eljárás az (I) általános képletű α -hidroxi-alkil-foszfonsavak előállítására



— a képletben R_1 1–4 szénatomos alkilcsoportot, fenilcsoportot vagy fenil- (1–3 szénatomos alkil)-csoportot, R_2 pedig hidrogénatomot vagy 1–4 szénatomos alkilcsoportot jelent.

Az (I) általános képletű α -hidroxi-alkil-foszfonsavak kiváló komplexképző tulajdonsággal rendelkeznek, kalcium-, vas-, cink-stb. ionokkal erős komplexeket képeznek, ennek megfelelően hatásos vízkezelő szerek, valamint ioncserélőként alkalmazhatók. Vizes oldatban fémekkel érintkezve azokon adszorpciós védőréteget hoznak létre, így korróziós inhibitor hatást is mutatnak. Az (I) általános képletű vegyületek ezen kívül számos értékes vegyipari termék, illetve gyógyhatású anyag előállításában kiindulási anyagokként alkalmazhatók.

Az (I) általános képletű vegyületek előállítását és a lezajló reakciók mechanizmusát részletesen ismerteti a J. Am. Chem. Soc. 42, 2337 (1920) közlemény. A szerzők megállapították, hogy R_1 -CO- R_2 általános képletű karbonil-vegyületeket foszfor-trikloriddal reagáltatva gyűrűs közbenső termék képződik, ami vízzel kezelve a megfelelő α -hidroxi-alkil-foszfonsavvá alakítható. A gyűrűs közbenső termék egyensúlyi reakcióban alakul ki; erre tekintettel a kívánt α -hidroxi-alkil-foszfonsav csak akkor állítható elő megfelelő hozammal, ha a kiindulási reagensek egyikét nagy fölöslegben használják. Abban az esetben azonban, ha a reakcióelegyhez ecetsav-anhidridet vagy jégecetet adnak, a gyűrűs közbenső termék továbbreagál, így akkor is megfelelő hozam érhető el, ha a kiindulási reagenseket ekvimoláris arányban reagáltatják, vagy a reagensek egyikét kis fölöslegben használják.

Az idézett közlemény szerint az α -hidroxi-benzil-foszfonsav a következő körülmények között állítható elő a legkedvezőbb eredménnyel: benzaldehidhez 10 mól%-os fölöslegben vett foszfor-trikloridot adnak, az elegyet néhány órán át 20–40°C-on állni hagyják, majd a reakcióelegyhez a benzaldehid 1 móljára vonatkoztatva 3–4 mól jégecetet adnak, a reakcióelegyet néhány órán át 25–35°C-on tartják, ezután az elegyet 1 mól kiindulási benzaldehidre vonatkoztatva 100–120 mól vízbe öntik, a vizes elegyet szárazra párolják, majd a kapott nyers terméket híg vizes sósavoldatból átkristályosítják. A szerzők megjegyzik, hogy a nyers termék átkristályosítása az α -hidroxi-benzil-foszfonsav vízdékonysága miatt tetemes veszteséggel jár, ezért célszerűbb a terméket só formájában elkülöníteni. Az α -hidroxi-benzil-foszfonsav

sav anilinnel képezett sóját a közlemény szerint 72%-os hozammal kapják. Saját kísérleti eredményeink szerint az α -hidroxi-benzil-foszfonsav a J. Am. Chem. Soc. 42, 2337 (1920) közleményben leírt eljárással csak 40% körüli hozammal állítható elő.

A J. Am. Chem. Soc. 42, 2337 (1920) közleményben ismertetett eljárásnak ipari szempontból az a legnagyobb hátránya, hogy a hidrolízishez rendkívül nagy (1 mól kiindulási karbonilvegyületre vonatkoztatva 100–120 mól) vízre van szükség, amelynek eltávolítása nehézkes és rendkívül energiaigényes művelet. További hátrányt jelent, hogy az eljárás során melléktermékként keletkező acetyl-klorid hasznosítására semmiféle lehetőség nincs, az a hidrolízis és az azt követő bepárlás során teljes egészében veszendőbe megy. Ezért ez az ismert eljárás ipari megvalósítás szempontjából nem elég gazdaságos.

Célul tűztük ki olyan eljárás kidolgozását az (I) általános képletű vegyületek előállítására, amely lehetővé teszi a melléktermék hasznosítását, és amellyel a hidrolízis energiaigénye az ismert megoldás töredékére csökkenthető.

Kísérleteink során azt tapasztaltuk, hogy ha 1 mól R_1 -CO- R_2 általános képletű karbonil-vegyületet 0,85–0,9 mól foszfor-trikloriddal és 4–6 mól jégecettel reagáltatunk, a reakció lezajlása után az elegy két fázisra válik szét. A hidrolizálандó gyűrűs közbenső terméket az alsó fázis tartalmazza, míg a felső fázis lényegében acetyl-kloridból áll. A két fázis elválasztása után a felső fázisból desztillációval a bevitt foszfor-trikloridra vonatkoztatva 80–90%-os hozammal különíthetők el acetyl-kloridot iparilag hasznosítható reagens formájában. Az alsó fázist 1 mól kiindulási karbonil-vegyületre vonatkoztatva már 20–30 mól vízzel is tökéletesen elhidrolizálhatjuk. A hidrolízist a reakcióelegy vákuumbepárlása közben, legfeljebb 60°C-on végezzük. A visszamaradt szirupszerű anyagból ismert módon — adott esetben sóképzés után — különítjük el a kívánt (I) általános képletű vegyületeket. Ha R_1 alifás csoportot jelent, az (I) általános képletű vegyületeket kítűnő (közel mennyiségi) hozammal kapjuk. Ha R_1 helyén fenil- vagy fenil-alkil-csoportot tartalmazó (I) általános képletű vegyületeket állítunk elő, a tisztítás során fellépnek a korábban idézett közleményben említett veszteségek, ezért ezeket a vegyületeket 50% körüli hozammal kapjuk. A termékeket só formájában elkülönítve azonban a hozamot 70–75%-ra növelhetjük.

A találmány tárgya tehát eljárás az (I) általános képletű α -hidroxi-alkil-foszfonsavak előállítására — a képletben R_1 és R_2 jelentése a fenti — oly módon, hogy R_1 -CO- R_2 általános képletű karbonil-vegyülethez — a képletben R_1 és R_2 jelentése a fenti — legfeljebb 30°C hőmérsékleten foszfor-trikloridot adunk, 1–3 óráss állás után a reakcióelegyhez jég-

ecetet adunk, a kapott reakcióelegyet 4—15 órán át legfeljebb 30°C hőmérsékleten tartjuk, majd a képződött közbenső terméket vízzel elhidrolizáljuk, a kapott (I) általános képletű vegyületet ismert módon elkülönítjük és kívánt esetben ismert módon tisztítjuk. A találmány szerint 1 mól R_1 -CO- R_2 általános képletű karbonil-vegyületre vonatkoztatva 0,85—0,9 mól foszfor-trikloridot és 4—6 mól jégecetet használunk, a reakció lezajlása után a két fázisra szétvált elegy fázisait elválasztjuk egymástól, a felső fázist acetil-klorid kinyerésére elvezetjük, és az alsó fázist 1 mól R_1 -CO- R_2 általános képletű karbonil-vegyületre vonatkoztatva 20—30 mól vízzel hidrolizáljuk a víz egyidejű, csökkentett nyomáson, legfeljebb 60°C hőmérsékleten végzett lepárlása közben.

A találmány szerinti eljárást az oltalmi kör korlátozása nélkül az alábbi példákban részletesebben ismertetjük.

1. példa

10,6 g frissen desztillált benzaldehidet 12 g foszfor-trikloriddal elegyítünk vizes hűtés közben úgy, hogy az elegy hőmérséklete ne haladja meg a 30°C-ot. Az elegyet másfél órán át szobahőmérsékleten állni hagyjuk, majd az elegyhez erős keverés és jeges vizes hűtés közben 30 g jégecetet adunk. A reakcióelegyet másfél órán át szobahőmérsékleten keverjük, ezután szobahőmérsékleten 5 órán át állni hagyjuk. A két fázisra szétvált reakcióelegy fázisait elszívással elkülönítjük egymástól. A felső fázist vízfürdőről ledesztillálva 16,2 g (a foszfor-trikloridra vonatkoztatva 82%) acetil-kloridot kapunk; fp.: 51—52°C. A reakcióelegy alsó, sűrű szirupos fázisából vízszűgárvákuummal eltávolítjuk a maradék sósavgázt és acetil-kloridot, majd intenzív keverés közben 50 ml jeges vízbe öntjük. A vizes oldatot rotációs vákuumbepárlón 60°C-os vízfürdőről tömegállandóságig bepároljuk. A maradékhoz 20 ml vizet adunk, és a bepárlást megismételjük. Az így kapott sárgás szirupot vákuum-exszikkátorban lúg felett állni hagyjuk, majd a kapott szilárd ömledéket benzol és ecetsav 2:1 térfogatarányú elegyből átkristályosítjuk. Szűrés után 6,7 g (41%) 165—167°C olvadáspontú hófehér, kristályos α -hidroxi-benzil-foszonsavat kapunk (irodalmi op.: 167—168°C).

Ha a terméket nátriumsó formájában különítjük el úgy, hogy a szilárd ömledékhez 10 mól% főlösléggben vett nátrium-hidroxidot adunk 2 N vizes nátrium-hidroxid oldat formájában, majd a kapott sűrű oldathoz a kristálykiválás kezdetéig etanol adagolunk, és az így kapott elegyet a kristálykiválás befejeződéséig hűtőszekrényben tároljuk, a kristályos nátriumsót 84%-os hozammal kapjuk.

2. példa

12 g fenil-acetaldehidet 12 g foszfor-trikloriddal elegyítünk, az elegyet 2 órán át szobahőmérsékleten tartjuk, majd keverés közben

30 g jégecetet adunk hozzá, és az elegyet 12 órán át szobahőmérsékleten állni hagyjuk. A felső fázist elválasztjuk; a felső fázisból desztillációval acetil-kloridot különítünk el a foszfor-trikloridra vonatkoztatva 84%-os hozammal. Az alsó fázisból a sósavat és az acetil-klorid maradékát szívatással eltávolítjuk, majd az alsó fázishoz 50 ml vizet adunk. Az elegy ismét két fázisra válik szét. A fázisokat elválasztjuk egymástól, a vizes oldatot bepároljuk, és a kapott sűrű szirupot lúg felett állva kristályosítjuk. 10,3 g (58,6%) α -hidroxi-2-fenil-etil-foszonsavat kapunk; op.: 126—128°C.

3. példa

Az 1. példában leírtak szerint járunk el, de 4,4 g acetaldehidet, 12 g foszfor-trikloridot, 30 g jégecetet és 50 ml vizet használunk. A kapott sűrű szirupot 2 hétig állni hagyjuk. 10,45 g (95,3%) fehér, kristályos α -hidroxi-etil-foszonsavat kapunk; op.: 76—78°C (irodalmi op.: 74—78°C). Melléktermékként acetil-kloridot különítünk el a bevitt foszfor-trikloridra vonatkoztatva 87%-os hozammal.

4. példa

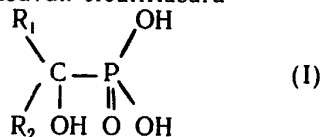
Az 1. példában leírtak szerint járunk el, de 7,2 g butiraldehidet, 12 g foszfor-trikloridot, 30 g jégecetet és 50 ml vizet használunk. 13,4 g (99,2%) α -hidroxi-butyl-foszonsavat kapunk fehér kristályos anyagként; op.: 153—155°C (irodalmi op.: 154,4—155°C). Melléktermékként acetil-kloridot különítünk el a bevitt foszfor-trikloridra vonatkoztatva 85%-os hozammal.

5. példa

Az 1. példában leírtak szerint járunk el, de 5,8 g acetont 12 g foszfor-trikloridot, 30 ml jégecetet és 50 ml vizet használunk. A vizes oldat bepárlása után visszamaradó szirupot vákuum-exszikkátorban lúg felett szárítjuk, és a kapott hófehér kristályos anyagot ecetsavból átkristályosítjuk. 10,7 g (87,8%) α -hidroxi-1-metil-etil-foszonsavat kapunk; op.: 167—169°C (irodalmi op.: 167—169°C). A kristályos termék két mól kristályvizet tartalmaz. Melléktermékként acetil-kloridot különítünk el a bevitt foszfor-trikloridra vonatkoztatva 83%-os hozammal.

SZABADALMI IGÉNYPONT

Eljárás az (I) általános képletű α -hidroxi-alkil-foszonsavak előállítására



— a képletben R_1 1—4 szénatomos alkilcsoportot, fenilcsoportot vagy fenil-(1—3 szénatomos alkil)-csoportot, R_2 pedig hidrogénatomot vagy 1—4 szénatomos alkilcsoportot

5

jelent — oly módon, hogy R_1 -CO- R_2 általános képletű karbonil-vegyülethez — a képletben R_1 és R_2 jelentése a fenti — legfeljebb 30°C hőmérsékleten foszfor-trikloridot adunk, 1—3 óras állás után a reakcióelegyhez jégecet

5

10

6

letű karbonil-vegyületre vonatkoztatva 0,85—0,9 mól foszfor-trikloridot és 4—6 mól jégecet használunk, a reakció lezajlása után a két fázisra szétvált elegy fázisait elválasztjuk egymástól, a felső fázist acetyl-klorid kinyerésére elvezetjük, és az alsó fázist 1 mól R_1 -CO- R_2 általános képletű karbonil-vegyületre vonatkoztatva 20—30 mól vízzel hidrolizáljuk a víz egyidejű, csökkentett, nyomáson, legfeljebb 60°C hőmérsékleten végzett lepárlása közben.

Rajz nélkül

Kiadja: Országos Találmányi Hivatal, Budapest
A kiadásért felel: Himer Zoltán osztályvezető

N^o 1102. Nyomdaipari vállalat, Ungvár