



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **224 852 A1**

4(51) C 07 F 9/38

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 07 F / 262 787 0

(22) 08.05.84

(44) 17.07.85

(71) VEB Agrochemie Piesteritz, 4602 Wittenberg-Piesteritz, Straße der Neuerer 126, DD

(72) Kurze, Rolf, Dr. Dipl.-Chem.; Piske, Barbara, Dipl.-Chem.; Ober, Dieter, Dipl.-Chem., DD

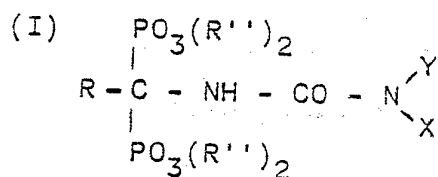
(54) **Verfahren zur Herstellung von Ureidoalkandiphosphonsäure**

(57) Ureidoalkandiphosphonsäuren sind gute Komplexbildner, sie lassen sich zur Wasserbehandlung als Härtestabilisator einsetzen. Ziel der Erfindung ist es, Ureidoalkandiphosphonsäure nach einem ökonomisch und technologisch günstigen Verfahren in hohen Ausbeuten aus technisch verfügbaren Ausgangskomponenten und einer chlorfreien P(III)-Komponente herzustellen. Es wurde gefunden, daß Ureidoalkandiphosphonsäure entsteht, wenn P_4O_x ($x = 6 - 9$) mit einer Carbonsäure, Harnstoff und/oder einem Harnstoffderivat mit einem Nitril und gegebenenfalls mit einem inerten organischen Lösungsmittel und H_3PO_3 im Molverhältnis P_4O_x :Carbonsäure:Harnstoff(derivat):Nitril: $H_3PO_3 = 1:4:1:2:0$ bis $1:10:3:10:3$ bei Temperaturen unter $50^\circ C$ unter Rühren im Verlaufe von 10–60 min umgesetzt, gegebenenfalls vorhandene Verunreinigungen wie Phosphorsuboxide und P_4 abfiltriert werden und die entstandene klare Reaktionslösung stufenweise oder kontinuierlich bei Temperaturen von $80-130^\circ C$ im Verlauf von 30–180 min unter Rühren weiter umgesetzt wird.

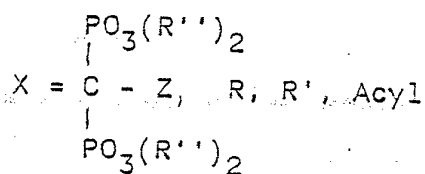
Verfahren zur Herstellung von Ureidoalkandiphosphonsäure

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Ureidoalkandiphosphonsäure aus P_4O_x ($x = 6 - 9$, vorzugsweise 6), Harnstoff bzw. Harnstoffderivaten und Carbonsäure vom Typ



für



Y = H, R, R'

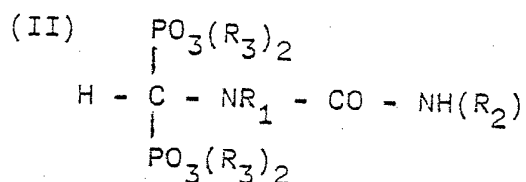
Z = R, R'

R = Alkyl

R' = Aryl

R'' = H, Alkalimetall,
Ammonium

Ureidoalkandiphosphonsäuren vom Typ



für

$\text{R}_1, \text{R}_2 = \text{Alkyl (C}_1 - \text{C}_3)$

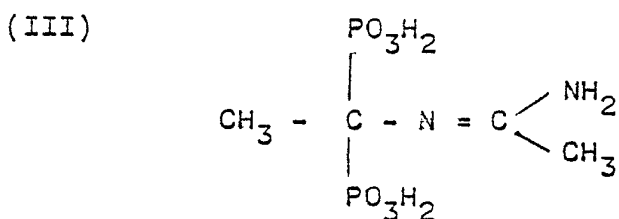
$\text{R}_3 = \text{H oder Alkali-}$
metall

sind gute Komplexbildner. Sie lassen sich insbesondere zur Wasserbehandlung als Härtestabilisator einsetzen (DOS 2.838.437).

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

In der DOS 2.254.095 werden erstmals am Stickstoff nicht substituierte Verbindungen vom Typ II für $R_1, R_2, R_3 = H$ erwähnt, welche durch Umsetzung von Acylharnstoff mit Gemischen aus H_3PO_3 und PCl_3 bei Temperaturen bis $120^\circ C$, vorzugsweise in Gegenwart eines indifferenten Lösungsmittels entstehen sollen.

Gemäß DOS 2.316.396 reagieren aber Harnstoff oder Acetylharnstoff mit H_3PO_3 oder mit einem Gemisch aus PCl_3 und der zur Bildung der H_3PO_3 erforderlichen Menge Wasser und Acetylchlorid zu N(1,1-Di-phosphonoäthyl)acetamidin der Formel



Eine weitere Darstellungsmöglichkeit soll gemäß DAS 2.446.749 in der Umsetzung von Aminoalkandiphosphonsäure mit Harnstoff bei Temperaturen von $130 - 190^\circ C$ im trockenen Luft- oder Sauerstoffstrom bestehen, wobei unter allmählicher Ammoniakabspaltung ein schaumartiges Reaktionsprodukt der genannten Phosphonsäure entstehen soll.

Ureidomethandiphosphonsäure erhält man gemäß DOS 2.838.437 bei der Umsetzung von Ameisensäure mit Dialkylharnstoff und PCl_3 , wobei N, N' - Dialkylureidomethandiphosphonsäure entsteht. Diese substituierte

Ureidomethandiphosphonsäure erfordert jedoch relativ teure Ausgangskomponenten wie Ameisensäure. Weiterhin macht sich die zusätzliche Abtrennung der Endprodukte aus dem chlorhaltigen Reaktionsgemisch erforderlich. Dieser Syntheseweg ist auf andere Ureidoalkandiphosphonsäuren nicht anwendbar.

Die angegebenen Verfahren zur Herstellung von substituierten und unsubstituierten Ureidoalkandiphosphonsäuren sind für die Produktion im technischen Maßstab mit vielen Nachteilen behaftet. Diese genannten Verfahren kann man nicht als technisch fortschrittlich bewerten. Entweder kommen zu teure Chemikalien (z. B. Ameisensäure) zum Einsatz oder die beschriebenen Phosphonsäuren entstehen unter den angegebenen Bedingungen gar nicht. Als weiteren großen Nachteil muß der Einsatz einer chlorhaltigen P(III)-Komponente gesehen werden.

Vorgeschlagen wurde bereits die Umsetzung von P_4O_x ($x = 6 - 9$, vorzugsweise 6) mit Carbonsäure und Harnstoff(derivaten) im Molverhältnis 1 : 4 - 10 : 0,1 - 3, gegebenenfalls in einem inerten Lösungsmittel wie Dioxan. Erhalten wurden substituierte Alkandiphosphonsäuren, wobei der Anteil an Ureidoalkandiphosphonsäuren nicht höher als ca. 25 Mol % P in den Substanzgemischen betrug.

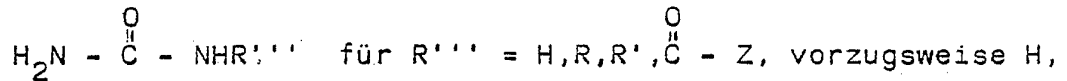
Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein ökonomisch und technologisch günstiges Verfahren zur Herstellung von Ureidoalkandiphosphonsäure zu entwickeln.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, die Ureidoalkandiphosphonsäure in hohen Ausbeuten aus technisch verfügbaren Ausgangskomponenten und einer chlorfreien P(III)-Komponente herzustellen.

Es wurde gefunden, daß Ureidoalkandiphosphonsäure (I) entsteht, wenn P_4O_x ($x = 6 - 9$, vorzugsweise 6) mit einer Carbonsäure, vorzugsweise Essigsäure, Harnstoff und/oder einem Harnstoffderivat



und einem Nitril, gegebenenfalls im Gemisch mit einem inerten Lösungsmittel und H_3PO_3 im Molverhältnis P_4O_x : Carbonsäure : Harnstoff(derivat) : Nitril : H_3PO_3 = 1 : 4 : 1 : 2 : 0 bis 1 : 10 : 3 : 10 : 3, vorzugsweise 1 : 6 : 1,5 - 2,5 : 6 : 1 - 2 bei Temperaturen unter $50^\circ C$, vorzugsweise um $25^\circ C$ unter Rühren im Verlaufe von 10 bis 60 min umgesetzt, gegebenenfalls vorhandene Verunreinigungen wie Suboxide, P_4 abfiltriert werden und die entstandene klare Reaktionslösung stufenweise oder kontinuierlich bei Temperaturen von $80 - 130^\circ C$, vorzugsweise $90 - 110^\circ C$ im Verlauf von 30 - 180 min unter Rühren weiter umgesetzt wird und das erhaltene Reaktionsprodukt

- durch Abdestillieren leichtflüchtiger Bestandteile als Feststoff isoliert und/oder
- weiteren Reinigungsoperationen mit Gemischen aus Wasser und Alkoholen bzw. Aceton unterwirft und gegebenenfalls durch Zugabe von Basen in teilneutralisierte Salze überführt.

Die Umsetzung der Reaktionspartner nimmt man zweckmäßigerweise in einem temperierbaren Rührwerksbehälter mit Rückflußkühler vor. Zu der vorgelegten Carbonsäure, gegebenenfalls im Gemisch mit einem inerten Lösungsmittel, fügt man die N-Komponente, gegebenenfalls auch schon im Gemisch mit dem Nitril hinzu. P_4O_x , auch im Gemisch mit Verunreinigungen wird bei Temperaturen vorzugsweise um $25^\circ C$ zudosiert. Temperatur (bis ca. $50^\circ C$) und Rührzeit reguliert man so, daß sich alle eingesetzten Reaktionskomponenten auflösen und umsetzen. Gegebenenfalls vorhandene Verunreinigungen wie Phosphorsuboxide und P_4

werden abfiltriert. Unterhalb 80°C setzt man das Nitril zu und erwärmt. Diese Verfahrensweise ist nicht zwingend. Man kann auch erst P_4O_x und die Carbonsäure umsetzen, eventuell vorhandene Verunreinigungen abfiltrieren, und dann die N-Komponente wie auch das Nitril zusetzen, nacheinander wie auch zusammen.

Die entstandene klare Reaktionslösung wird bei Temperaturen von 80 - 130°C, vorzugsweise 90 - 110°C unter Rühren weiter umgesetzt. Der gesamte P(III)-Anteil setzt sich um, vorzugsweise oder ausschließlich zu P-C-P gebundenem Phosphor.

Das entstandene Reaktionsprodukt, das leicht gelb gefärbt sein kann, wurde mittels Wasserstrahlpumpenvakuum bei Temperaturen $< 100^\circ\text{C}$ von leichtflüchtigen Bestandteilen befreit. In dem Feststoffgemisch mit dem Hauptbestandteil Ureidoalkandiphosphonsäure sind u.a. unterschiedliche Mengen an Diacylharnstoff, vorzugsweise Diacetylharnstoff enthalten. Letztere Komponente kann auf Grund ihrer Schwerlöslichkeit in Wasser leicht abgetrennt werden, wenn die Ureidoalkandiphosphonsäure sehr gut in Wasser löslich ist, was insbesondere bei der Verwendung von Harnstoff oder Acetylharnstoff als Ausgangsreaktionskomponente gegeben ist.

Das Verfahren hat den Vorteil, daß in einer "Eintopfreaktion" am Stickstoff substituierte Aminoalkandiphosphonsäuren mit Ureidostruktur entstehen, und daß billige und technisch leicht verfügbare Ausgangsverbindungen zum Einsatz kommen.

Das Verfahren wird noch durch nachfolgende Beispiele weiter beschrieben.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

In einem temperierbaren Rührgefäß mit Rückflußkühler,

Thermometer und Tropftrichter werden zu 6 Mol Essigsäure, 1 Mol H_3PO_3 und 1,5 Mol Harnstoff unter N_2 -Atmosphäre bei Zimmertemperatur $\frac{3}{4}$ Mol P_4O_6 eingetragen. Unter Rühren wird der Reaktionsansatz langsam erwärmt. Bei ca. 50°C dosiert man unter Rühren 6 Mol Acetonitril ein. Es entsteht eine klare Lösung, die bei weiterer Temperaturerhöhung ($90 - 110^\circ\text{C}$) sich innerhalb von 3 h in ein gelbes Reaktionsprodukt umwandelt. Nach Abdestillieren der flüchtigen Bestandteile mit Hilfe von Wasserstrahlpumpenvakuum $< 100^\circ\text{C}$ erhält man neben dem Reaktionsprodukt Diacetylharnstoff in kristalliner Form. Nach Abtrennung des größten Teiles des Diacetylharnstoffes besaß das Reaktionsprodukt einen P-Gesamtwert von 19,4 % und einen N-Gesamtwert von 10,6 %.

Aus dem in Wasser aufgenommenen ^{31}P -NMR-Spektrum ergab sich für die P-Komponente folgende Produktzusammensetzung

- 65 Mol% Ureido-bis-ethandiphosphonsäure
- 9,7 Mol% N-Acetyl-aminoethandiphosphonsäure
- 15 Mol% Acetylureidoethandiphosphonsäure
- 1,4 Mol% Phosphit und
- 4,7 Mol% Phosphat

Das aufgenommene Papierchromatogramm bestätigte gleichfalls die Reaktionsproduktzusammensetzung.

Beispiel 2

Analog dem Beispiel 1 werden zu 6 Mol Propansäure, 1,5 Mol Harnstoff und 10 Mol Propionnitril unter Rühren und bei Zimmertemperatur ein Gemisch von P_4O_6 und einem Phosphor(III,V)oxid der mittleren Zusammensetzung $\text{P}_4\text{O}_{7,9}$ (jeweils 0,5 Mol) eindosiert. Die Reaktionslösung wird bei Temperaturen von $100 - 120^\circ\text{C}$ 4,5 h behandelt, bis sich der P(III)-Anteil fast vollständig in P-C-gebundenen Phosphor umgewandelt hat.

Vom entstandenen Reaktionsprodukt werden die flüchtigen

Bestandteile mit Hilfe von Vakuum bei Temperaturen $< 100^{\circ}\text{C}$ entfernt. Das auch Diacetylharnstoff enthaltende Reaktionsgemisch besitzt einen P-Gesamtwert von 18,2 % und einen N-Gesamtwert von 10,3 %.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum der wässrigen Lösung zeigt für die P-Komponente folgende Produktzusammensetzung:

- 45 Mol% P an Ureido-bis-propandiphosphonsäure
- 12 Mol% P an Propionylureidopropandiphosphonsäure
- 11 Mol% P an Propionylaminopropionphosphonsäure
- 5 Mol% P an Hydroxypropandiphosphonsäure
- 25 Mol% P an Phosphat und Pyrophosphat

Beispiel 3

Analog Beispiel 1 werden Essigsäure, Harnstoff, P_4O_6 und Acetonitril im Molverhältnis 1 : 2 : 1 : 6 eingesetzt. Nach 3-stündigem Rühren bei Temperaturen von 110°C hat sich die eingesetzte P(III)-Komponente in fast ausschließlich P-C-Anteile umgewandelt. Nach dem Abtrennen der flüchtigen Bestandteile mittels Wasserstrahlpumpenvakuum erhält man ein Reaktionsprodukt mit folgender Zusammensetzung: $\text{P}_{\text{ges}} = 19,0 \%$, $\text{N}_{\text{ges}} = 12,7 \%$, $\text{P(III)} = 2,5 \%$, $\text{P(V)} = 2,3 \%$.

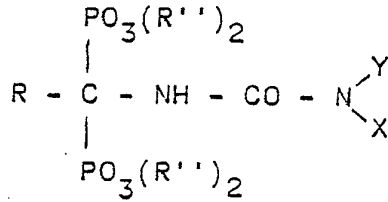
Das Reaktionsprodukt wurde in Wasser aufgenommen und das Filtrat von dem wasserschwerlöslichen Bestandteil (Diacetylharnstoff) abgetrennt. Es wurde mit einem Gemisch aus Methanol/Aceton versetzt. Beim Abkühlen fiel ein kristallines Produkt aus, welches an Hand des ^{31}P -NMR-Spektrums folgende Zusammensetzung besaß:

- 80 Mol% P an Ureido-bis-ethandiphosphonsäure
- 15 Mol% P an Acetylureidoethandiphosphonsäure
- 0,8 Mol% P an Phosphit
- 3,5 Mol% P an Phosphat

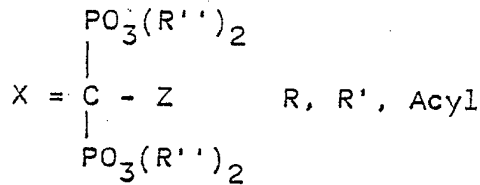
Das aufgenommene Papierchromatogramm bestätigte den hohen Anteil an Ureido-bis-ethandiphosphonsäure.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von Ureidoalkandiphosphonsäure vom Typ



für



Y = H, R, R'

Z = R, R'

R = Alkyl

R' = Aryl

R'' = H, Alkalimetall, Ammonium

dadurch gekennzeichnet, daß P_4O_x ($x = 6 - 9$) mit einer Carbonsäure, Harnstoff und/oder einem Harnstoffderivat vom Typ

$\text{H}_2\text{N} - \text{CO} - \text{NHR}''''$ für $\text{R}'''' = \text{H, R, R', CO} - \text{Z}$,

mit einem Nitril und gegebenenfalls im Gemisch mit einem inerten organischen Lösungsmittel und H_3PO_3 im Molverhältnis P_4O_x : Carbonsäure : Harnstoff(derivat) : Nitril : $\text{H}_3\text{PO}_3 = 1 : 4 : 1 : 0$ bis $1 : 10 : 3 : 10 : 3$, bei Temperaturen unter 50°C , unter Rühren im Verlaufe von 10 - 60 min umgesetzt, gegebenenfalls vorhandene Verunreinigungen wie Phosphorsuboxide und P_4 abfiltriert werden, und die entstandene klare Reaktionslösung stufenweise oder kontinuierlich bei Temperaturen von $80 - 130^\circ\text{C}$, im Verlauf von 30 - 180 min unter Rühren weiter umgesetzt wird.

- 3 -
2. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Abtrennung der Verunreinigungen wie Phosphor-suboxide und P_4 auch vor der Zugabe des Harnstoffs bzw. der Harnstoffderivate erfolgen kann.
 3. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Abtrennung der leichtflüchtigen Bestandteile vorzugsweise bei Unterdruckwerten erfolgt.
 4. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Lösungsmittel aprotische Verbindungen wie Dioxan, Tetrahydrofuran u.a. eingesetzt werden.