



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

214 610

Int.Cl.³

3(51)

C 07 F 9/40

C 07 F 9/11

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 07 F/ 2493 198

(22) 30.03.83

(44) 17.10.84

(71) VEB KOMB. AGROCHEMIE PIESTERITZ, WITTENBERG LUTHERSTADT, DD
 (72) SCHADOW, HERBERT, DR. RER. NAT. DIPL.-CHEM.;
 LEHMANN, HANS-ALBERT, DR. RER. NAT. HABIL. O. PROF. DIPL.-CHEM.;
 SCHALLSCHMIDT, HARALD, DIPL.-CHEM.; RICHTER, HERFRIED, DR. DIPL.-CHEM.; DD;
 HUTH, WINFRIED, DIPL.-ING.; OERTEL, MANFRED, DR. DIPL.-CHEM.; KURZE, ROLF, DR. DIPL.-CHEM.; DD;

(54) VERFAHREN ZUR GLEICHZEITIGEN HERSTELLUNG VON
 DIALKOXYMETHANPHOSPHONSAEUREDIALKYLESTER, METHAN-BIS-(PHOSPHONSAEUREDIALKYLESTER) UND
 TRIALKYLPHOSPHAT

(57) Die Erfindung betrifft ein einstufiges Verfahren zur Herstellung obiger Verbindungen, bei dem keine nicht- oder schlecht verwertbaren Nebenprodukte anfallen und welches sich durch eine hohe Umweltfreundlichkeit auszeichnet. Aufgabe der Erfindung ist es, als Ausgangsstoffe billige und technisch gut verfügbare Verbindungen einzusetzen. Es wurde gefunden, daß Dialkoxymethanphosphonsäure, Methan-bis-(phosphonsäuredialkylester) und Trialkylphosphat durch Umsetzung von weißem Elementarphosphor (P_4), Alkohol und Tetrachlormethan mit Metallalkoholat bei den an sich bekannten Molverhältnissen P_4 :Alkohol:Tetrachlormethan = 1:6:6 bis 1:100:20 im Temperaturbereich von 0–100°C in einem Lösungsmittelgemisch hergestellt werden können, wobei erfindungsgemäß der Elementarphosphor mit dem Metallalkoholat in dem Molverhältnis P_4 :Metallalkoholat = 1:10 bis 1:30 in einem Lösungsmittelgemisch umgesetzt wird, das pro Mol umzusetzende Elementarphosphormenge 1 Mol bis 4 Mole einer aprotischen bzw. wenig polaren Lösungsmittelkomponente enthält.

Verfahren zur gleichzeitigen Herstellung von Dialkoxy-
methanphosphonsäuredialkylester, Methan-bis-(phosphon-
säuredialkylester) und Trialkylphosphat

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein einstufiges Verfahren zur gleichzeitigen Herstellung von Dialkoxymethanphosphonsäuredialkylester (MPA), Methan-bis-(phosphonsäuredialkylester) (MbPA) und Trialkylphosphat (TAP).

MPA, MbPA und TAP sind vielseitig einsetzbare Verbindungen. MbPA und MPA eignen sich als Kunststoff- und Öladditiv sowie als Flammenschutzmittel. TAP, insbesondere das Tributylphosphat, wird als Extraktionsmittel großtechnisch eingesetzt.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

TAP erhält man aus der Umsetzung Phosphoroxyltrichlorid mit Alkohol und Natriumalkoholat bzw. Dialkylphosphit mit Natriumalkoholat und Tetrachlormethan oder direkt aus Elementarphosphor gemäß WP 127.188 durch Umsetzung von Elementarphosphor (P_4), Alkohol, Metallalkoholat und Polyhalogenkohlenwasserstoff (z. B. Tetrachlormethan) in dem Vorzugsbereich von P_4 : Alkohol : Metallalkoholat : Tetrachlormethan = 1 : 10 : 8 : 10 bis 1 : 100 : 10 : 20 bei Temperaturen von 0 bis 100 °C, vorzugsweise 44 - 60 °C. MbPA wird gegenwärtig im Labormaßstab aus Methylendibromid und Triisopropylphosphit bzw. aus Methylendibromid oder Chlorbrommethan und Natriumdialkylphosphiten unter

UV-Belichtung hergestellt.

MPA wird nach WP 77.712 bzw. WP 99.168 durch Umsetzung von Dialkylphosphit, Dialkylchlorophosphit, wasserfreier phosphoriger Säure, Phosphortrichlorid bzw. Phosphortrioxid P_4O_6 und Orthoameisensäurealkylester hergestellt. Dieser Syntheseweg ist mit mehrstufigen Prozessen zur Herstellung der Ausgangsverbindungen sowie deren Isolierung verbunden, wobei u. a. die Herstellung des Orthoameisensäurealkylesters neben der von Natriumalkoholat den Einsatz der im Vergleich zu Tetrachlormethan teureren Komponente Chloroform erfordert. Bei den bisher im technischen Maßstab praktizierten Synthesen von dreiwertigen P-Verbindungen über Phosphortrichlorid treten neben Verlusten an der P-Komponente stärkere Belästigungen der Umwelt durch Chlorwasserstoff und Alkylchloride auf, bzw. es sind umfangreiche apparative Aufwendungen erforderlich, um jene Verbindungen zu binden bzw. aus dem Abgasstrom zu entfernen. Bei der Herstellung von Trialkylphosphat (z. B. Tributylphosphat) wie auch von Dialkylphosphiten müssen bei Verwendung der chlorhaltigen Ausgangsverbindungen $POCl_3$ bzw. PCl_3 sehr exakte Reaktionsbedingungen eingehalten werden, um chlorfreie Endprodukte zu erhalten.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist ein technologisch und ökonomisch vorteilhafter Syntheseweg zur Herstellung von MPA, MbPA und TAP, wobei praktisch der Anfall an nicht oder schlecht verwertbaren Nebenprodukten vermieden wird und eine hohe Umweltfreundlichkeit gegeben ist.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zu entwickeln, das von billigen und technisch gut verfügbaren Ausgangsverbindungen ausgeht.

Es wurde gefunden, daß bei der Umsetzung von Elementarphosphor mit Metallalkoholat in Gegenwart von Alkohol und Tetrachlormethan bei den an sich bekannten Molverhältnissen P_4 : Alkohol : Tetrachlormethan = 1 : 6 : 6 bis 1 : 100 : 20 im Temperaturbereich von 0 bis 100 °C, vorzugsweise von 44 bis 60 °C überraschenderweise neben Trialkylphosphat, Dialkoxymethanphosphonsäuredialkylester und Methan-bis-(phosphonsäuredialkylester) als Hauptprodukte entstehen, wenn das Umsetzungsverhältnis P_4 : Metallalkoholat = 1 : > 10 bis 1 : 30, vorzugsweise 1 : 15 bis 1 : 20 beträgt und die Umsetzung in einem Lösungsmittelgemisch erfolgt, das neben den überschüssigen Komponenten Alkohol und Tetrachlormethan wenigstens 1 Mol, vorzugsweise 4 Mol, einer apolaren aprotischen bzw. wenig polar aprotischen Lösungsmittelkomponente pro Mol umzusetzende Elementarphosphormenge (P_4) enthält.

Für das erfindungsgemäße Verfahren wird die farblos (gelbe) Modifikation des Elementarphosphors (P_4) eingesetzt. Die einzusetzenden Alkohole stellen einwertige aliphatische Alkohole mit einer Kettenlänge von vorzugsweise C_1 bis C_6 - Atomen dar. Bei dem Zusatz der längerkettigen Alkohole ist eine destillative Trennung der P-organischen Reaktionsprodukte mit Schwierigkeiten verbunden, so daß in diesem Falle auf andere Trennmethoden zurückgegriffen werden muß. Als Alkoholate werden Alkali- oder Erdalkalimetallverbindungen, insbesondere die des Na, K und Ca eingesetzt.

Die Bildung von MPA, MbPA und TAP erfolgt in einer Reaktionsstufe. Die umzusetzende Menge Phosphor wird in einem temperierbaren Reaktionsgefäß mit Rückflußkühler zusammen mit einem Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch vorgelegt. Als Lösungsmittel werden zweckmäßigerweise die an der Reaktion beteiligten Komponenten wie Tetrachlormethan und der entsprechende Alkohol (z.B. Butanol) sowie apolar aprotische bzw. wenig polare aprotische Substanzen wie z.B. Dialkylether, Dioxan, Toluol, Alkylhalogen-

nide, Tetrahydrofuran sowie die entstehenden Endprodukte einzeln oder im Gemisch verwendet. Unter Rühren wird bei Temperaturen von 0 - 100 °C, vorzugsweise von 44 - 65 °C, die Alkoholatkomponente und Tetrachlormethan getrennt zudosiert. Die freiwerdende Reaktionswärme wird durch geeignete Kühlvorrichtungen und/oder durch die Siedewärme des Lösungsmittels bzw. des Lösungsmittelgemisches abgeführt. Zwischen den Komponenten Elementarphosphor, Tetrachlormethan, Alkohol und Metallalkoholat erfolgt eine sofortige Reaktion, was an der Abscheidung des Metallchlorides zu erkennen ist. Die Geschwindigkeit der Zugabe der Alkoholatkomponente wird so eingestellt, daß eine ausreichende Wärmeabfuhr und Lösegeschwindigkeit des Phosphors in der Lösungsmittelphase gewährleistet ist. Bei Zudosierung von Tetrachlormethan wird die Zugabegeschwindigkeit dieser Substanz so eingestellt, daß sich kein Phosphin bei der Phosphorumsetzung bilden kann. Nach vollständiger Umsetzung des Phosphors wird das Metallchlorid abfiltriert oder zentrifugiert und die Lösung destillativ aufgearbeitet. Primär werden hierbei die Lösungsmittel und Halogenkohlenwasserstoffe und bei Einsatz kurzkettiger aliphatischer Alkohole sekundär Trialkylphosphat (z.B. Tributylphosphat), MPA (z.B. Dibutoxymethanphosphonsäuredibutylester und Methan-bis-(phosphonsäuredialkylester) (MbPA), z.B. Methan-bis-(phosphonsäuredibutylester), im Vakuum abdestilliert. MbPA ist durch eine einfache Hydrolyse leicht in die Methandiphosphonsäure, ein gut einsetzbares Pharmazeutikum, überführbar.

Das Verfahren hat den Vorteil, daß trotz des hohen Einsatzes an Metallalkoholat (= 10 Mol pro Mol P_4) die Reaktion so geführt werden kann, daß ein hoher Anteil an P-C-gebundenem Phosphor (als MPA und MbPA) entsteht. Die eigentlich zu erwartende Weiterumsetzung intermediär gebildeter P(III)-Zwischenverbindungen zu Trialkylphosphat kann zugunsten der Bildung von MPA und MbPA unterdrückt bzw. stark eingeschränkt werden. Das MPA ist somit in gu-

ten Ausbeuten direkt aus Elementarphosphor zugänglich, während die bisher bekannten Synthesewege die Isolierung verschiedener teilweise schwer erreichbarer Zwischenstufen notwendig machen. Es wird eine praktisch vollständige Umsetzung des eingesetzten Phosphors erreicht, als weiteres Hauptreaktionsprodukt wird das technische gefragte Trialkylphosphat (Tributylphosphat) gebildet. Letztes fällt gleichfalls in einer sehr sauberen Form (Chloridfreiheit) an,

Das erfindungsgemäße Verfahren soll an den nachfolgenden Beispielen erläutert werden.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

1 Mol (124 g) weißer Phosphor (P_4) wird in ein Gemisch aus 6 Molen (924 g) wasserfreien Tetrachlormethan und 4 Mol (520 g) wasserfreien Dibutylether eingetragen, das sich in einem Reaktionsgefäß mit Rührer, Tropftrichter, Rückflußkühler und Gaseinleitungsrohr befindet. Anschließend wird durch die Apparatur sauerstofffreier, getrockneter Stickstoff geleitet. Die Gasableitung erfolgt über den Rückflußkühler mit einer nachgeschalteten Kühlfalle und einem Trockenturm mit Calciumchlorid. Nachdem die Luft aus der Apparatur verdrängt worden ist, wird das Reaktionsgemisch unter kräftigem Rühren auf ca. 45 °C erwärmt, wobei der Phosphor schmilzt und sich teilweise löst. Danach wird die Heizung entfernt und unter kräftigem Rühren und Aufrechterhaltung eines geringen Stickstoffüberdruckes langsam eine Lösung von 16 Mole (368 g) Natriumbutylat in 4800 g wasserfreiem Butanol in das Reaktionsgemisch langsam eingetropft. Dabei steigt die Temperatur etwas an und es fällt Natriumchlorid aus. Die Tropfgeschwindigkeit wird so reguliert, daß die Reaktionstemperatur zwischen 48 und 50 °C liegt. Nach 4 Stunden ist die Reaktion beendet. Das ausgefallene Natrium-

chlorid wird abfiltriert und aus dem Filtrat das Lösungsmittelgemisch bei 60 - 143 °C unter Normaldruck über eine Vigreuxkolonne abdestilliert. Zurück bleibt ein Gemisch, bestehend aus 1,8 Molen MPA, 0,2 Mol MbPA und 2 Molen Tributylphosphat, das durch Vakuumdestillation über eine Kolonne getrennt wird.

Beispiel 2

Farbloser Phosphor wird mit Tetrachlormethan, Natriumbutylat und Butanol im gleichen Mengenverhältnis und in der gleichen Weise wie im Beispiel 1 im Temperaturbereich von 55 - 60 °C umgesetzt. Anstelle des Dibutylethers werden 1 Mol (478 g) Trichlormethan als Lösungsmittel verwendet. Die Reaktion ist nach 3,5 Stunden beendet. Es werden 0,08 Mol MbPA und 1,2 Mole MPA erhalten. Der Rest ist Tributylphosphat.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur gleichzeitigen Herstellung von Dialkoxy-methanphosphonsäuredialkylester, Methan-bis-(phosphonsäuredialkylester) und Trialkylphosphat durch Umsetzung von weißem Elementarphosphor (P_4). Alkohol und Tetrachlormethan mit Metallalkoholat bei den an sich bekannten Molverhältnissen P_4 : Alkohol : Tetrachlormethan = 1 : 6 : 6 bis 1 : 100 : 20 im Temperaturbereich von 0 bis 100 °C in einem Lösungsmittelgemisch, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung des Elementarphosphors mit dem Metallalkoholat in dem Molverhältnis P_4 : Metallalkoholat = 1 : 10 bis 1 : 30, in einem Lösungsmittelgemisch erfolgt, das pro Mol umzusetzende Elementarphosphormenge wenigstens 1 Mol, vorzugsweise 4 Mol einer aprotischen bzw. wenig polar aprotischen Lösungsmittelkomponente enthält.
2. Verfahren zur gleichzeitigen Herstellung von Dialkoxy-methanphosphonsäuredialkylester, Methan-bis-(phosphonsäuredialkylester) und Trialkylphosphat nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkoholatkomponente und Tetrachlormethan getrennt aber gleichzeitig zum übrigen Reaktionsgemisch zudosiert werden.
3. Verfahren zur gleichzeitigen Herstellung von Dialkoxy-methanphosphonsäuredialkylester, Methan-bis-(phosphonsäuredialkylester) und Trialkylphosphat nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß als aprotische oder wenig polare aprotische Lösungsmittel Dialkylether, Dioxan, Toluol, Alkylhalogenide, Tetrahydrofuran sowie die entstehenden Endprodukte eingesetzt werden.