

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY 130 983

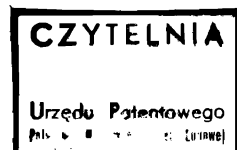
Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 80 07 18 (P. 225743)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 82 02 01

Opis patentowy opublikowano: 1985.10.31



Int. Cl.³ C07F 9/40

Twórcy wynalazku: Wojciech Jacek Stec, Andrzej Okruszek

Uprawniony z patentu: Polska Akademia Nauk, Centrum Badań Molekularnych
i Makromolekularnych, Łódź (Polska)

Sposób wytwarzania estrów tetraalkilowych kwasu metylenodifosfonowego

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania estrów tetraalkilowych kwasu metylenodifosfonowego, nazywanych dalej metylenodifosfonianami (MDP).

Estry tetraalkilowe kwasu metylenodifosfonowego, o wzorze 1, w którym R oznacza grupę alkilową, są znanymi składnikami oraz półproduktami stosowanymi do wytwarzania sekwestrantów metali, plastifikatorów oraz przeciwutleniaczy polimerów. W syntezie organicznej, metylenodifosfonian tetraetylowy znalazł szerokie zastosowanie do wprowadzania do cząsteczek reszty metylenofosfonianowej.

Znane metody wytwarzania MDP, polegają na reakcji (typu Arbuzowa bądź Michaelisa-Beckera) odpowiednich estrów kwasu halogenometanofosfonowego z estrami kwasu fosforawego. Przebieg tej syntezy ilustruje schemat przedstawiony na rysunku. Niezbędne do syntezy estry kwasu halogenometanofosfonowego o wzorze 2, w którym X oznacza atom chloru lub jodu, a R oznacza grupę alkilową, otrzymuje się w wyniku reakcji typu Arbuzowa odpowiednich fosforynów trialkilowych z jodkiem metylenu (co prowadzi do otrzymania estrów o wzorze 2, w którym X=J) bądź też z tróchlorku fosforu w wyniku działania formaldehydem, a następnie odpowiednim alkoholem (co prowadzi do otrzymania estrów o wzorze 2, w którym X=Cl). Reakcja PCl_3 z formaldehydem wymaga stosowania aparatury ciśnieniowej. Otrzymany ester o wzorze 2, poddaje się następnie reakcji z estry kwasu fosforawego, takim jak fosforyn trialkilowy o wzorze $(\text{RO})_3\text{P}$ lub sodofosforyn dialkilowy o wzorze $(\text{RO})_2\text{P-ONa}$ do metylenodifosfonianu (MDP) o wzorze 1, w którym R ma wyżej podane znaczenie. MDP oczyszcza się na drodze destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem. Wieloetapowość, wysoki koszt stosowanych jodoalkanów oraz konieczność korzystania z aparatury ciśnieniowej w przypadku wytwarzania jako produktu pośredniego związku o wzorze 2, w którym X=Cl, stanowią istotne niedogodności znanych dotychczas sposobów wytwarzania MDP.

Celem wynalazku było opracowanie nowej, wydajnej, jednoetapowej metody syntezy MDP z tanich i łatwo dostępnych substratów. Sposób wytwarzania estrów tetraalkilowych kwasu metylenodifosfonowego, polega według wynalazku na tym, że sodofosforyn dialkilowy poddaje się kondensacji z nadmiarem chlorku metylenu w środowisku fosforynu dialkilowego, a następnie z mieszaniny poreakcyjnej, po oddestylowaniu nadmiaru fosforynu dialkilowego, oddestylowuje się ester tetraalkilowy kwasu metylenodifosfonowego. Odzyskany nadmiar fosforynu dialkilowego korzystnie zawraca się do syntezy MDP.

Stosowany w sposobie według wynalazku wyjściowy sodofosforyn dialkilowy korzystnie otrzymuje się przez dodanie metalicznego sodu do użytku w nadmiarze fosforynu dialkilowego. Kondensację otrzymanego sodofosforynu z chlorkiem metylenu korzystnie prowadzi się w mieszaninie reakcyjnej. Po zakończeniu reakcji, dla ułatwienia oddzielenia chlorku sodowego stanowiącego produkt uboczny, można dodać rozpuszczalnik niepolarny lub mieszaninę rozpuszczalników niepolarnych, najkorzystniej benzen-n-heksan. Produkt (MDP) wyodrębnia się z roztworu na drodze destylacji. Użyty w nadmiarze fosforyn dialkilowy oddestylowuje się jako przedgon i korzystnie stosuje się ponownie do syntezy MDP. Estrы MDP można bez wyodrębniania przekształcić do kwasu metylenodifosfonowego, znajdującego szerokie zastosowanie w technice oraz medycynie nuklearnej. Niżej podane przykłady ilustrują sposób według wynalazku nie ograniczając jego zakresu.

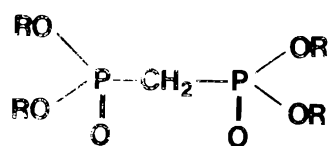
Przykład I. W kolbie trójszyjnej o pojemności 750 ml, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, termometr i rurkę do odgazowywania, wypełnioną środkiem suszącym, umieszczono 250,0 g fosforynu dietylowego. Do kolby dodano w trakcie mieszania i chłodzenia metaliczny sól (20,0 g) w niewielkich porcjach z taką szybkością, aby utrzymać temperaturę mieszaniny reakcyjnej w granicach $40 \pm 5^\circ\text{C}$. Po całkowitym przereagowaniu sodu do roztworu dodano chlorek metylenu w dwóch porcjach, najpierw 50 g a następnie, po 3 godzinach 30 g. Reakcję z chlorkiem metylenu prowadzono w temperaturze $40 \pm 5^\circ\text{C}$, z mieszaniem. Po 8 godzinach od chwili dodania pierwszej porcji chlorku metylenu mieszaninę reakcyjną ochłodzono do temperatury pokojowej, dodano mieszaninę benzenu (150 ml) i n-heksanu (150 ml) i mieszano 1 godzinę w temperaturze pokojowej. Wydzielony osad chlorku sodowego odsączono i przemyto benzenem (100 ml). Połączone przesącze zatężono, a pozostałość destylowano przy ciśnieniu 13,3 Pa, otrzymując metylenodifosfonian tetraetylowy jako bezbarwną ciecz o temperaturze wrzenia $120-125^\circ\text{C}$. Wydajność 82,6 g (66%); $\delta_{31\text{P}} = 19,0$ ppm (roztwór benzenowy, względem H_3PO_4 jako wzorca). Przedgon zawierający nieprzereagowany fosforyn dietylowy (130,0 g o temperaturze wrzenia $30-40^\circ\text{C}$) stosuje się bez dodatkowej obróbki do ponownej syntezy produktu.

Przykład II. W kolbie trójszyjnej o pojemności 100 ml, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, termometr i rurkę do odgazowywania wypełnioną środkiem suszącym, umieszczono 40,0 g fosforynu di-n-butyłowego. Do kolby dodawano w trakcie mieszania i chłodzenia metaliczny sól (2,4 g) w niewielkich porcjach, utrzymując temperaturę mieszaniny w granicach $40 \pm 5^\circ\text{C}$. Po całkowitym przereagowaniu sodu dodano 10 g chlorku metylenu i roztwór reakcyjny mieszano w ciągu 8 godzin w temperaturze $40 \pm 5^\circ\text{C}$. Do chłodzonego roztworu dodano mieszaninę benzenu (25 ml) oraz n-heksanu (25 ml) i mieszano 1 godzinę w temperaturze pokojowej. Wydzielony osad chlorku sodowego odsączono i przemyto benzenem (20 ml). Połączone przesącze zatężono, a pozostałość destylowano przy ciśnieniu 13,3 Pa otrzymując metylenodifosfonian tetra-n-butyłowy jako bezbarwną ciecz o temperaturze wrzenia $160-165^\circ\text{C}$. Wydajność 12,2 g (58,5%); $\delta_{31\text{P}} = 19,0$ ppm (roztwór benzenowy, względem H_3PO_4 jako wzorca). Przedgon, zawierający nieprzereagowany fosforyn di-n-butyłowy (20,0 g, temperatura wrzenia $60-65^\circ\text{C}$) stosuje się bez dodatkowej obróbki do ponownej syntezy produktu.

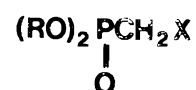
Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania estrów tetraalkilowych kwasu metylenodifosfonowego, z n a m i e n n y t y m, że sodofosforyn dialkilowy poddaje się kondensacji z nadmiarem chlorku metylenu w środowisku fosforynu dialkilowego, a następnie z mieszaniny poreakcyjnej, po oddestylowaniu nadmiaru fosforynu dialkilowego, oddestylowuje się ester tetraalkilowy kwasu metylenodifosfonowego.

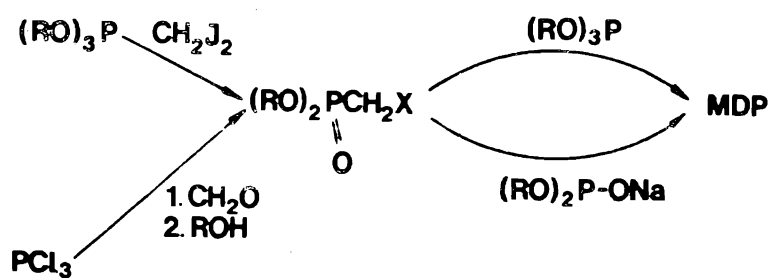
2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że oddestylowany nadmiar fosforynu dialkilowego zawraca się do syntezy estru tetraalkilowego kwasu metylenodifosfonowego.



Wzór. 1



Wzór. 2



Schemat