

Ausschliessungspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

207 914

Int.Cl.³

3(51) C 07 F 9/38

IMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

1) AP C 07 F/ 2490 113
 (1) P3210419.7

(22) 21.03.83
 (32) 22.03.82

(44) 21.03.84
 (33) DE

- 1) siehe (73)
 2) PIEPER, WERNER, DR. DIPL.-CHEM.; KRAUSE, WERNER, DR. DIPL.-CHEM.; DE;
 3) HOECHST AG, FRANKFURT/MAIN, DE
 4) IPB (INTERNATIONALES PATENTBUERO BERLIN) 62182/12/38 1020 BERLIN WALLSTR. 23/24

4) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON DERIVATEN DER VINYLPHOSPHON- ODER
 VINYLPIROPHOSPHONSAEURE

7) Zur Herstellung von Derivaten der Vinylpyrophosphonsäure setzt man ein Keton mit tetraphosphorhexoxid (P_4O_6) in Gegenwart von katalytischen Mengen einer protonenabgebenden Substanz bei erhöhten Temperaturen um, während man Vinylphosphonsäurederivate dadurch erhält, daß man die genannten Vinylpyrophosphonsäurederivate mit einer äquivalenten Menge Wasser hydrolysiert. Als Keton setzt man eine Verbindung der allgemeinen Formel ein. Darin ist entweder R ausschließlich ein Halogen und R' entweder ebenfalls ein Halogen oder steht für Wasserstoff, einen halogensubstituierten oder nicht substituierten Alkyl-, Aryl-, Alkaryl- oder Alkarylrest mit 1 bis 18 C-Atomen, während R'' einen Alkyl-, Aryl-, Alkaryl-, Alkaryl- oder Alkenylrest mit 1 bis 18 C-Atomen darstellt, oder R'' stellt ausschließlich einen Alkylrest mit 2- bis 18 C-Atomen dar und R und R' können gleich oder verschieden sein und für Wasserstoff oder ein Halogen oder einen halogensubstituierten oder nicht substituierten Alkyl-, Aryl-, Alkaryl-, oder Alkarylrest mit 1 bis 18 C-Atomen stehen. Formel

249011 3

Berlin, den 14.6.1983

AP C 07 F/249 011

62 182/12

Verfahren zur Herstellung von Derivaten der Vinylphosphon- oder Vinylpyrophosphonsäure

Anwendungsgebiet der Erfindung

Gegenstand vorliegender Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Derivaten der Vinylphosphon- oder Vinylpyrophosphonsäure.

Vinylphosphon-, Vinylpyrophosphonsäure und die Derivate dieser Säuren sind von technischem Interesse, da sie zu hochmolekularen Verbindungen polymerisiert oder mit anderen polymerisationsfähigen Vinylverbindungen zu einem Mischpolymerisat verarbeitet werden können.

Bekannte technische Lösungen

Man erhielt diese Verbindung bislang durch Umsetzung von Ketonen mit PCl_3 . Diese Darstellungsweise besaß jedoch erhebliche Nachteile, da sie mehrstufig über verschiedene Zwischenprodukte verläuft, wobei das als Chlorwasserstoff bzw. Acetylchlorid abgespaltene Chlor große Korrosionsprobleme aufwirft.

Es wurde auch schon vorgeschlagen, zur Herstellung von Derivaten von Vinylphosphonsäure oder von Vinylpyrophosphonsäure ein Keton mit Tetraphosphorhexoxid (P_4O_6) in Gegenwart von katalytischen Mengen einer protonenabgebenden Substanz bei erhöhten Temperaturen umzusetzen und im Falle der Herstellung von Vinylphosphonsäurederivaten die erhaltenen Vinylpyrophosphonsäurederivate mit einer äquivalenten Menge Wasser zu hydrolysieren.

16 JUN 1983 097195

249011 3

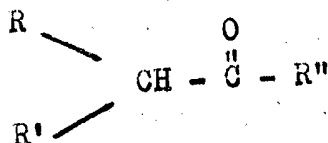
-2-

14.6.1983

AP C 07 F/249 011

62 182/12

Als Ketone wurden dabei Verbindungen der allgemeinen Formel



eingesetzt, in der R und R' gleich oder verschieden sein können und für Wasserstoff oder einen halogensubstituierten oder nicht substituierten Alkyl-, Aryl- Alkaryl- oder Aralkylrest mit 1 bis 18 C-Atomen stehen, während R'' einen Alkyl-, Aryl-, Alkaryl- oder Arylkylrest mit 1 bis 18 C-Atomen darstellt.

Ziel der Erfindung

Es ist Ziel der Erfindung, eine Verfahrensvereinfachung und Ausbeuteerhöhung herbeizuführen.

Wesen der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein neues Verfahren zur Herstellung von Derivaten der Vinylphosphon- oder Vinylpyrophosphonsäure zu entwickeln.

Es wurde gefunden, daß im Rahmen der Umsetzung von Ketonen mit P_4O_6 auch solche Ketone zu Derivaten der Vinylphosphon- bzw. -pyrophosphonsäure führen, in deren allgemeiner Formel I entweder

a) R ausschließlich ein Halogen und R' entweder ebenfalls

249011 3

-3-

14.6.1983

62 182/12

AP C 07 F/249 011

ein Halogen ist oder für Wasserstoff, einen halogen-substituierten oder nicht substituierten Alkyl-, Aryl-, Alkaryl- oder Aralkylrest mit 1 bis 18 C-Atomen steht, während R" einen Alkyl-, Aryl-, Alkaryl-, Aralkyl- oder Alkenylrest mit 1 bis 18 C-Atomen darstellt, oder

- b) R" ausschließlich einen Alkylenrest mit 2 bis 18 C-Atomen darstellt und R und R' gleich oder verschieden sein können und für Wasserstoff oder ein Halogen oder einen halogensubstituierten oder nicht substituierten Alkyl-, Aryl-, Alkaryl- oder Aralkylrest mit 1 bis 18 C-Atomen stehen.

Insbesondere eignen sich solche Ketone, in denen das Halogen Chlor oder Brom ist.

Die Umsetzung der erfindungsgemäß eingesetzten Ketone war für den Fachmann nicht vorhersehbar, weil einerseits aus der DD-PS 112 763 bekannt ist, daß α -Halogencarbonylverbindungen mit P_4O_6 normalerweise zu Pyrophosphorsäurederivaten reagieren und weil andererseits bekannt ist, daß α, β -ungesättigte Ketone mit Phosphortrichlorid oder Phosphorigsäuredialkylestern zu α -Oxoalkanphosphonsäurederivaten reagieren (HOUBEN-WEYL: "Methoden der organischen Chemie", Band 12/1, 1963, Seiten 361 und 470) und weil schließlich zu erwarten war, daß alkenylgruppentragende Ketone in Gegenwart der protonenabgebenden Substanzen polymerisieren würden.

Vorteilhafterweise setzt man das Keton mit dem P_4O_6 in einem Molverhältnis von mindestens 4 : 1 um.

249011 3

-4-

14.6.1983

AP C 07 F/249 011

62 182/12

Es empfiehlt sich, die protonenabspaltende Substanz in Mengen von mindestens 0,0001 Gew.-%, vorzugsweise von 0,01 bis 1 Gew.-%, bezogen auf P_4O_6 , einzusetzen und die Umsetzung bei Temperaturen von 40 bis 150 °C durchzuführen.

Als protonenabspaltende Substanzen sind beispielsweise geeignet: Wasser, Alkohole, Amine, Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, phosphorige Säure, Phosphonsäuren oder Carbonsäuren.

Besonders bevorzugt für diesen Zweck ist der Zusatz des jeweiligen herzustellenden Endproduktes, da hierdurch keine Fremdsubstanzen in die Reaktion eingebracht werden.

Eine bevorzugte Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt in der Weise, daß man zu vorgelegtem Keton, welches gegebenenfalls mit einem inerten organischen Lösemittel verdünnt ist, P_4O_6 dosiert. Das P_4O_6 kann ebenfalls mit einem inerten organischen Lösemittel verdünnt werden. Damit die Reaktion gestartet werden kann, muß das vorgelegte Keton eine katalytische Menge einer Substanz enthalten, die sich dadurch auszeichnet, daß sie leicht Protonen abspaltet und spontan mit P_4O_6 unter Öffnung einer P-O-P-Bindung reagiert.

Die Zugabe des P_4O_6 erfolgt vorzugsweise kontinuierlich bei erhöhter Temperatur, insbesondere im Bereich von 40 bis 150 °C. In diesem Temperaturbereich reagiert das P_4O_6 in einer exothermen Reaktion vollständig ab. Während der Umsetzung ist eine zusätzliche Heizung meist nicht erforderlich, da die Reaktionsenthalpie ausreicht, die gewählte

249011 3

-5-

14.6.1983

AP C 07 F/249 011

62 182/12

Reaktionstemperatur zu halten, so daß die Temperatur über die Zugabegeschwindigkeit des P_4O_6 gesteuert werden kann.

Bei den besonders reaktionsfähigen Ketonen führt die Umsetzung direkt zu Derivaten der Vinylpyrophosphonsäure, die entweder als solche isoliert oder nach Zugabe der stöchiometrisch erforderlichen Menge Wasser zu entsprechenden Vinylphosphonsäurederivaten umgesetzt werden können.

In den übrigen Fällen schließt sich jedoch an die Umsetzung Keton/ P_4O_6 eine thermische Nachbehandlung des zunächst polymer anfallenden Rohprodukts an. Dazu wird dieses Rohprodukt für 10 bis 60 Minuten auf Temperaturen zwischen der Umsetzungstemperatur und $250^\circ C$ erhitzt. Die jeweilige Mindesttemperatur ist dabei von der Reaktionsfähigkeit des verwendeten Ketons abhängig. Auf diese Weise erhält man die rohen Vinylpyrophosphonsäurederivate, die wiederum durch Zugabe der berechneten Menge Wasser in die entsprechenden Vinylphosphonsäurederivate übergeführt werden können.

Es besteht auch die Möglichkeit, das Rohprodukt im Autoklaven mit einem Überschuß Wasser bei erhöhten Temperaturen und erhöhtem Druck direkt zu den Vinylphosphonsäurederivaten umzusetzen.

Ausführungsbeispiel

Wie die folgenden Beispiele verdeutlichen, handelt es sich bei dem erfindungsgemäßen Verfahren um einen neuen Zugang zu Verbindungen der Phosphonsäure, die damit in einfacher

249011 3

-6-

14.6.1983

AP C 07 F/249 011

62 182/12

Weise und in hoher Ausbeute durch Umsetzung von Tetraphosphorhexoxid und Ketonen herzustellen sind.

Beispiel 1

In einem 250-ml-Mehrhalbskolben mit Rührer, Thermometer, Rückflußkühler und Tropftrichter werden unter Inertgasatmosphäre zu 62 g (0,4 mol) auf 150 °C erhitztes α -Chloracetophenon, $\text{Cl-CH}_2\text{-CO-C}_6\text{H}_5$ und 0,1 g (0,00045 mol) 2-Chlor-1-phenyl-vinyl-1-phosphonsäure 22 g (0,1 mol) P_4O_6 unter Rühren so zugetropft, daß 155 °C nicht überstiegen werden. Nach ca. 5minütiger Nachreaktion werden 100 ml Xylol hinzugegeben und bei etwa 110 °C 5 ml (0,3 mol) Wasser zugesetzt. Anschließend wird überschüssiges Wasser azeotrop abdestilliert. Beim Abkühlen der Lösung kristallisiert 2-Chlor-1-phenylvinyl-1-phosphonsäure aus, von der nach dem Abfiltrieren und Waschen des Filtrerrückstands mit Xylol und Hexan 66 g (0,3 mol; 75 %) isoliert werden. Schmelzpunkt: 134 bis 138 °C.

Beispiel 2

In einer Apparatur analog Beispiel 1 werden zu 157 g (1,6 mol) Mesityloxid, $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C=CH-CO-CH}_3$, in 160 ml Toluol nach Zusatz von 1 ml Wasser 88 g (0,4 mol) P_4O_6 zugetropft, wobei ohne zusätzliche Wärmezufuhr die Siedetemperatur des Toluols erreicht wird. Die toluolische Lösung enthält laut ^{31}P -NMR-Spektrum 50 % 4-Methylpenta-2,4-dien-2-phosphonsäure neben u. a. 30 % 4-Methylpenta-2,4-dien-2-phosphonsäure, bezogen auf eingesetzten Phosphor. Nach

249011 3

-7-

14.6.1983

AP C 07 F/249 011

62 182/12

Hydrolyse des Rohproduktes mit 100 ml Wasser liegen in der wäßrigen Phase ca. 80 % des eingesetzten Phosphors als 4-Methylpenta-2,4-dien-2-phosphonsäure vor. Erhitzt man diese wäßrige Lösung im Autoklaven 2 Stunden unter Eigendruck auf 250 °C, erhält man als Hauptprodukt das konstitutionsisomere 2-Hydroxy-3,5,5-trimethyl-2-oxo-1,2-oxaphospholen, das aus der wäßrigen Lösung auskristallisiert und durch Umkristallisieren aus Wasser oder Eisessig in ca. 40%iger Ausbeute isolierbar ist.

249011 3

-8-

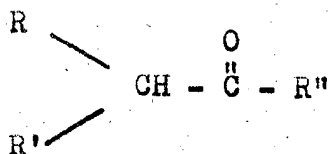
14.6.1983

AP C 07 F/249 001

62 182/12

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von Derivaten der Vinylphosphon- oder Vinylpyrophosphonsäure, indem man ein Keton mit Tetraphosphorhexoxid (P_4O_6) in Gegenwart von katalytischen Mengen einer protonenabgebenden Substanz bei erhöhten Temperaturen umsetzt und, im Falle der Herstellung von Vinylphosphonsäurederivaten, die erhaltenen Vinylpyrophosphonsäurederivate mit einer äquivalenten Menge Wasser hydrolysiert, gekennzeichnet dadurch, daß man als Keton eine Verbindung der allgemeinen Formel



einsetzt, in der entweder

- a) R ausschließlich ein Halogen und R' entweder ebenfalls ein Halogen ist oder für Wasserstoff, einen halogensubstituierten oder nicht substituierten Alkyl-, Aryl-, Alkaryl- oder Aralkylrest mit 1 bis 18 C-Atomen steht, während R'' einen Alkyl-, Aryl-, Alkaryl-, Aralkyl- oder Alkenylrest mit 1 bis 18 C-Atomen darstellt, oder
- b) R'' ausschließlich einen Alkylenrest mit 2 bis 18 C-Atomen darstellt und R und R' gleich oder verschieden

249011 3

-9-

14.6.1983

AP C 07 F/249 011

62 182/12

sein können und für Wasserstoff oder ein Halogen oder einen halogensubstituierten oder nicht substituierten Alkyl-, Aryl-, Alkaryl- oder Aralkylrest mit 1 bis 18 C-Atomen stehen.

2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß das Halogen Chlor oder Brom ist.