CH 619 238 A5

(19) CONFÉDÉRATION SUISSE
OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

(51) Int. Cl.³: C 07 F 9/15
C 08 G 79/04

Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein
Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

ETH-BIBLIOTHEK ZÜRICH

(12) **FASCICULE DU BREVET** A5

(11) **619 238**

(21) Numéro de la demande: 8794/76

(22) Date de dépôt: 08.07.1976

(30) Priorité(s): 08.07.1975 FR 75 21320

(24) Brevet délivré le: 15.09.1980

(45) Fascicule du brevet publié le: 15.09.1980

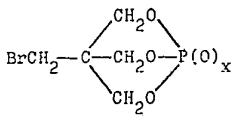
(73) Titulaire(s):
Produits Chimiques Ugine Kuhlmann, Paris 16e (FR)

(72) Inventeur(s):
Michel Demarcq, Lyon (FR)

(74) Mandataire:
A. Braun, Basel

(54) Procédé de préparation de composés organiques phosphorés.

(57) On prépare des composés de formule:

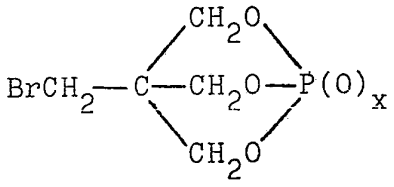


(III)

avec x = 0 ou 1, par réaction de la monobromhydrine de pentaérythrol avec un composé $Cl_3P(O)_x$ ou $P(OR)_3$, R représentant un groupe alcoyle ou aryle. A partir des composés obtenus, on peut préparer des polyphosphonates, par autopolycondensation ou par réaction avec un halogénure GX, G représentant l'hydrogène, le chlore, le brome, l'iode ou un reste hydrocarboné mono- ou polyvalent, ou avec un halogénure X-CYY'-CHO, X représentant le chlore, le brome ou l'iode et Y et Y' représentant l'hydrogène, le chlore, le brome ou les restes alkyle, ou avec un phosphite de trialcoyle $P(OR)_3$, R représentant un alcoyle en C_1-C_{20}. Les composés III trouvent des applications dans le domaine des matières plastique, l'un (x = O) comme stabilisant, l'autre (x = 1) comme ignifugeant: les polyphosphonates peuvent être utilisés comme ignifugeants dans certains polymères et les textiles synthétiques.

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'un composé répondant à la formule:



(III)

dans laquelle x a la valeur 0 ou 1, caractérisé en ce que l'on fait réagir la monobromhydrine de pentaérythrol avec un composé de formule $Cl_3P(O)_x$ ou $P(OR)_3$, dans lesquelles x a la signification ci-dessus et R représente un groupe alcoyle ou un groupe aryle.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on met en jeu un phosphite de trialkyle ou de triaryle et que la réaction est effectuée en présence d'un catalyseur choisi parmi les hydroxydes, les alcoolates, les phénolates, les hydrures, les amidures, les carbonates et les hydrogénocarbonates de métaux alcalins ou alcalinoterreux, les alcoolates d'aluminium et les amines tertiaires, sous un pression comprise entre 0,5 et 50 mm Hg, à une température comprise entre 20 et 120°C.

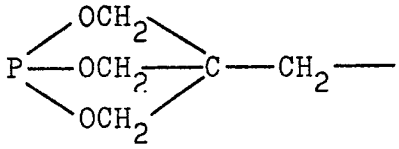
3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on oxyde le composé obtenu, de formule III dans laquelle x a la valeur 0, en le composé correspondant pour lequel x a la valeur 1.

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'oxydation est effectuée au moyen d'un mélange d'oxygène et d'un oxyde d'azote.

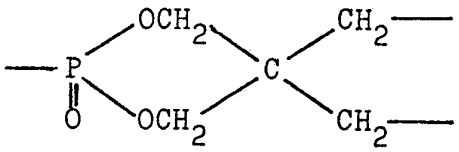
5. Procédé de préparation de polyphosphonates de formule:

$$B(A)_{n-1}(Br)_n \quad \text{ou} \quad (A)_n(Br)_n$$

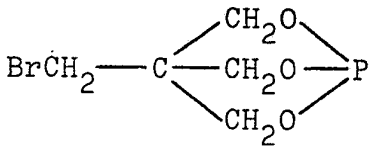
dans lesquelles B représente le groupe



A représente le groupe



et n représente un nombre entier jusqu'à 500, caractérisé en ce que l'on prépare par le procédé selon la revendication 1 un phosphite de formule:

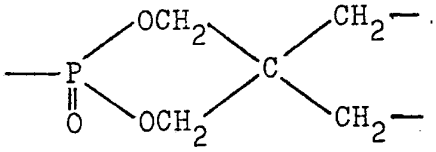


et que l'on chauffe ledit phosphite avec lui-même par autopolycondensation à une température comprise entre 80 et 250°C.

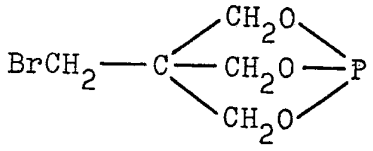
6. Procédé de préparation de polyphosphonates de formule:

$$G(A)_n(Br)_nX$$

dans laquelle G représente l'hydrogène, un halogène ou un reste hydrocarboné mono- ou polyvalent, A représente le groupe



X représente le chlore, le brome ou l'iode et n est un nombre entier jusqu'à 500, caractérisé en ce que l'on prépare par le procédé selon la revendication 1 un phosphite de formule:

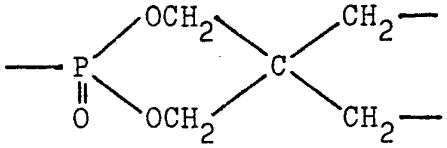


et que l'on chauffe ledit phosphite avec un halogénure de formule GX.

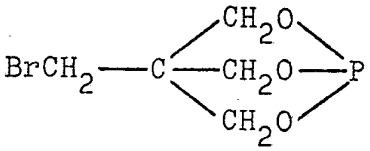
7. Procédé de préparation de polyphosphonates de formule:

$$CYY' = CH\text{–}O\text{–}(A)_{n-1}(Br)_n$$

dans laquelle A représente le groupe



Y et Y' représentent l'hydrogène, le chlore, le brome ou les restes alkyle et n est un nombre entier jusqu'à 500, caractérisé en ce que l'on prépare par le procédé selon la revendication 1 un phosphite de formule:

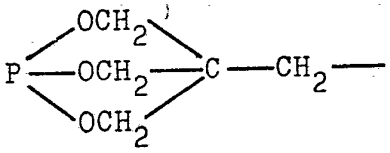


et que l'on chauffe ledit phosphite avec un halogénure de formule X–CYY'–CHO dans laquelle X représente le chlore, le brome ou l'iode.

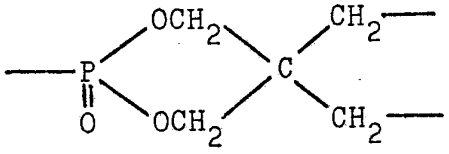
8. Procédé de préparation de polyphosphonates de formule:

$$B(A)_{n-1}(Br)_{n-m}(PO_3R_2)_m \quad \text{ou} \quad (A)_n(Br)_{n-m}(PO_3R_2)_m$$

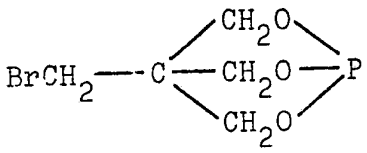
dans laquelles B représente le groupe



A représente le groupe



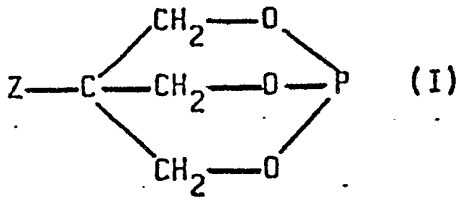
R représente un radical alcoyle contenant de 1 à 20 atomes de carbone, m est un nombre entier compris entre 1 et (n–1) et n est un nombre entier jusqu'à 500, caractérisé en ce que l'on prépare par le procédé selon la revendication 1 un phosphite de formule:



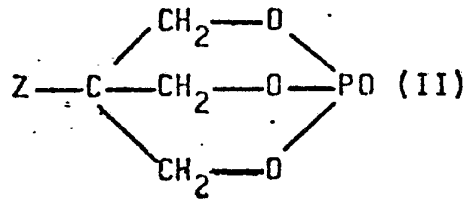
et que l'on chauffe ledit phosphite avec un phosphite de trialcoyle de formule $P(OR)_3$.

La présente invention concerne un procédé de préparation du phosphite bicyclique de la monobromhydrine du pentaérythrol ainsi que du phosphate bicyclique et d'une nouvelle famille de polyphosphonates en dérivant.

Un certain nombre d'esters bicycliques de l'acide phosphoreux (formule I) et de l'acide phosphorique (formule II) possédant la structure du bicyclo (2.2.2) octane sont connus.



(I)



(II)

Les premiers phosphites et phosphates des types I et II (Z = CH_3, C_2H_5, et alkyles supérieurs, $HOCH_2$) semblent avoir été découverts par les chimistes de la HOOKER Chemical Corp. (brevet anglais 889 338 publié le 14 février 1962 avec priorité des Etats-Unis d'Amérique du 21 juillet 1958), mais la première publication relative à ces composés revient en fait à J. G. VERKADE et L. T. REYNOLDS (J. Org. Chem. 1960, 25, 663) avec la synthèse du phosphite I(Z = CH_3).

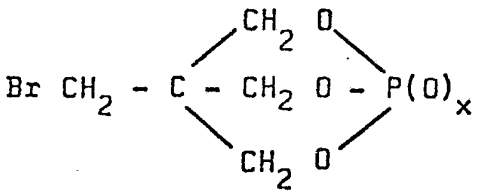
D'autres phosphites similaires avec Z = C_2H_5, $HOCH_2$, CH_3COOCH_2, CH_2 = CH (CH_3) $COOCH_2$, CH_3 (CH_2)$_3$ CH (C_2H_5) $COOCH_2$ ont été préparés par O. NEUNHÖFFER et W. MAIWALD (Chem. Ber. 1962, 95, 108) et par W. S. WADSWORTH jr et W. D. EMMONS (J. Am. Chem. Soc. 1962, 84, 610); ces derniers ont décrit également les phosphates, II avec Z = C_2H_5 et CH_2 = CH (CH_3) $COOCH_2$.

Le phosphite (I) et le phosphate correspondant (II) avec Z = H n'ont été préparés que plus tard par E. J. BOROS et coll. (J. Am. Chem. Soc. 1966, 88, 1.140).

Le phosphate II avec Z = NO_2 avait été préparé dès 1926 par F. ZETZSCHE et E. ZURBRÜGG (Helv. Chim. Acta 1926, 9, 298); sa synthèse a été reprise par W. H. CHANG (J. Org. Chem. 1964, 29, 3.711) qui a décrit en même temps les phosphates II avec Z = C_6H_5 et C_6CL_5 – OCH_2.

Enfin G. KAMAI et E. T. MUKMENEV (Jour. Obsch. Khim. 1963, 33, 3.197) ont rapporté la préparation d'un diphosphite correspondant à la formule I avec Z = $(C_2H_5O)_2$ $POCH_2$–

La présente invention concerne un procédé de préparation de nouveaux produits répondant à la formule globale:



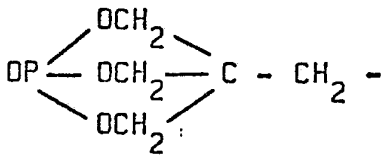
(III)

dans laquelle x est un nombre entier choisi parmi 0 et 1.

La présente invention concerne encore des procédés de préparation de polyphosphonates de formule générique:

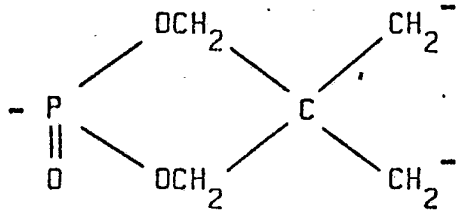
$$(G)_yE(A)_{n-1}(X)_{n-p+y}(PO_3R_2)_p \qquad (IV)$$

dans laquelle (G) est un reste choisi dans le groupe constitué par l'hydrogène, les halogènes, le reste

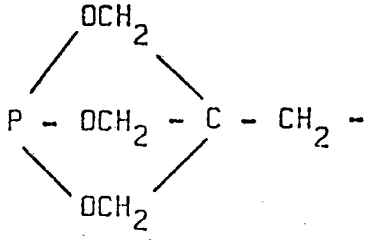


et restes hydrocarbonés mono- et polyvalents, les restes CYY′ = CHO – où Y et Y′ sont choisis parmi l'hydrogène, le chlore, le brome et les restes alkyle.

(A) est



(B) est



(E) est A lorsque y = 1 ou B lorsque y = 0,

(X) désigne des atomes identiques ou différents choisis parmi Br, Cl et I, l'un au plus d'entre eux pouvant désigner Cl ou I quand y = 1 et tous désignant Br quand y = 0,

(R) est un radical alcoyle contenant de 1 à 20 atomes de carbone,

y est un nombre entier choisi parmi 0 et 1,

n est un nombre entier jusqu'à 500,

p est un nombre entier compris entre 0 et n+y.

La titulaire a réussi à préparer à l'état cristallisé le phosphite de formule I avec Z = $BrCH_2$ (formule III dans laquelle x = 0). Ce résultat était tout-à-fait imprévu étant donné qu'un tel phosphite, possédant dans sa molécule un groupement halométhyle très réactif et un groupement phosphite tertiaire, lui aussi très réactif, pouvait à priori être considéré comme trop apte à l'auto-condensation pour être isolable à l'état pur.

La titulaire a également réussi à préparer le phosphate bicyclique de formule II dans laquelle Z = $BrCH_2$ (III, n = 1) par oxydation du phosphite (III, x = 0).

Le procédé selon l'invention est caractérisé en ce que l'on fait réagir la monobromhydrine de pentaérythrol avec un composé de formule $Cl_3P(O)_x$ ou $P(OR)_3$, dans lesquelles x a la signification ci-dessus et R représente un groupe alcoyle ou un groupe aryle.

Ainsi, le phosphite de formule III(x= 0) est obtenu par réaction du trichlorure de phosphore avec la onobromhydrine du pentaérythrol conformément à l'équation:

$$PCl_3 + (HOCH_2)_3C\text{–}CH_2Br \rightarrow III + 3\ HCl$$

Cette réaction peut avoir lieu entre –40 et 100°C et de préférence en présence d'un ou de plusieurs diluants inertes tels que hexane, heptane, benzène, toluène, xylène, cumène, chlorobenzène, chloroforme, éther, tétrahydrofurane, dioxane. Une amine tertiaire peut être utilisée facultativement pour neutraliser l'acide chlorhydrique libéré; on peut utiliser par exemple dans ce but la triéthylamine, la pyridine, l'alpha-picoline, la diméthylaniline, la diéthylaniline, la N-méthylmorpholine.

Lorsque la réaction est poussée jusqu'à la disparition totale du phosphore tricoordonné, elle obéit à l'équation:

On prépare aussi le phosphite de formule III (x = 0) par transestérification d'un phosphite de trialkyle ou de triaryle par la monobromhydrine du pentaérythrol en présence ou non d'un catalyseur basique, par exemple un hydroxyde, alcoolate, phénate, hydrure, amidure, carbonate ou hydrogèno carbonate alcalin, ou alcalinoterreux, un alcoolate d'aluminium ou une amine tertiaire. La réaction a lieu dans ce cas avantageusement sous une pression comprise entre environ 0,5 et 50 mm Hg à une température comprise entre environ 20 et 120°C.

La stabilité du phosphite (III, x = 0) est limitée: initialement soluble en totalité dans le benzène il ne l'est plus que partiellement après quelques jours de stockage à la température ambiante à l'abri de l'humidité. Il doit donc être conservé de préférence dans une chambre froide ou utilisé immédiatement après sa préparation.

L'oxydation du phosphite (III, x = 0) en phosphate (III, x = 1) peut être réalisée au moyen de plusieurs agents oxydants comme l'eau oxygénée concentrée, les peroxydes organiques, l'ozone, les oxydes d'azote ou les combinaisons oxygène/oxydes d'azote, les permanganates alcalins. On opérera là aussi, de préférence, en présence d'un ou de plusieurs solvants inertes tels que hexane, heptane, benzène, toluène, xylène, cumène, chlorobenzène, chloroforme, tétrachlorométhane, éther, acétone, acétonitrile, acétate d'éthyle.

Le phosphate (III, x = 1) est obtenu aussi par réaction directe de l'oxychlorure de phosphore avec la monobromhydrine du pentaérythritol.

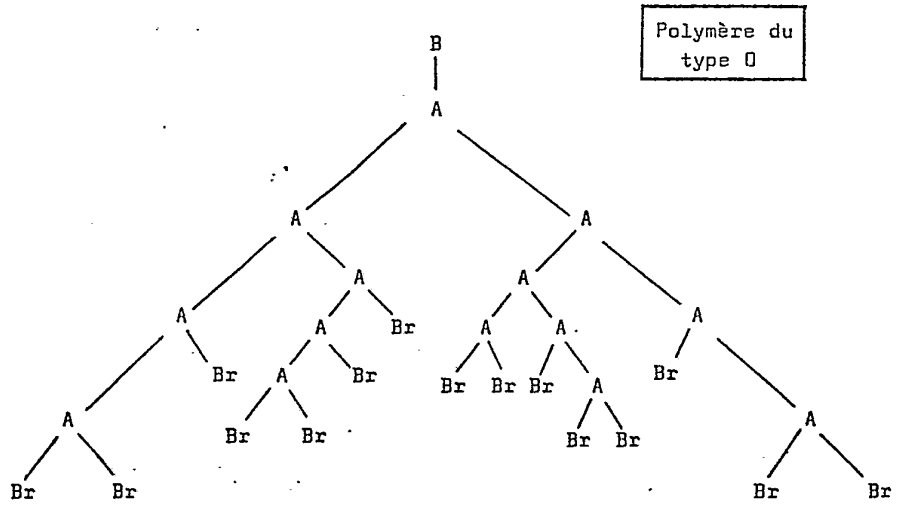
Les produits de formule IV dans laquelle y et p sont nuls et X = Br sont obtenus par polycondensation du phosphite (III, x = 0). Celle-ci a lieu par simple chauffage dudit phosphite, à une température comprise entre 80 et 250°C, facultativement au sein d'un solvant lourd inerte, tel que xylène, cumène, tétraline, chlorobenzène, orthodichlorobenzène, trichlorobenzènes, monochloronaphtalène.

Dans le cas où la réaction n'est pas poussée jusqu'à la disparition totale du phosphore tricoordonné, elle obéit à l'équation:

$$n(III, x=0) \rightarrow B(A)_{n-1}(Br)_n$$

dans laquelle A, B et n ont la signification indiquée ci-dessus.

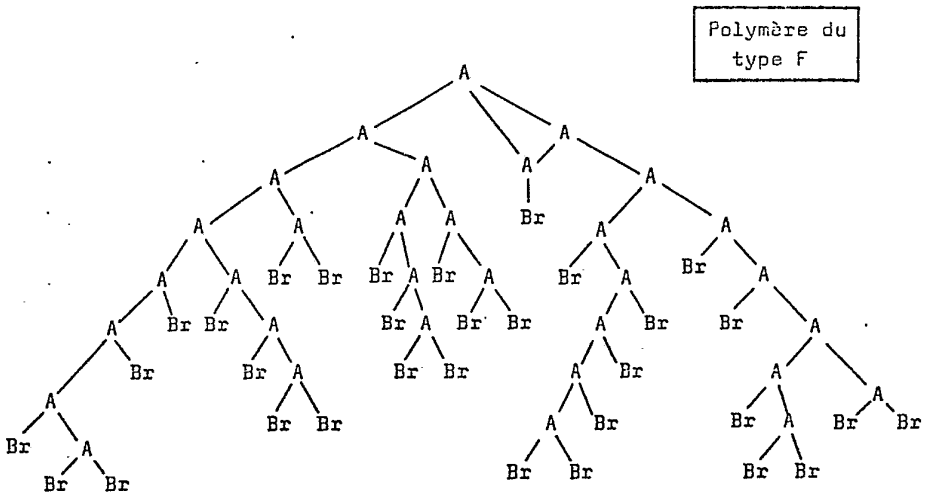
Le polyphosphonate obtenu aura dans ce cas une structure «en arbre» ouverte (type 0) telle que représentée dans le schéma suivant:



$$nIII(x=0) \rightarrow (A)_n(Br)_n$$

où A et n ont la même signification que précédemment.

Dans ce cas le polyphosphonate obtenu aura généralement un poids moléculaire plus élevé que dans le cas précédent et sera «fermé» (type F) c'est-à-dire qu'il comportera une jonction supplémentaire branche – racine comme illustré dans le schéma ci-après:



Les polyphosphonates mixtes de formule IV dans laquelle y = 1, p = 0, (E) est (A) et (G) est choisi parmi l'hydrogène, les halogènes et les restes hydrocarbonés mono- et polyvalents, sont obtenus en chauffant le phosphite (III, x = 0) avec un halogénure GX dans lequel X désigne le chlore, le brome ou l'iode. Comme halogénure GX on pourra utiliser tout halogénure connu pour donner avec les phosphites trialkyliques la réaction dite de MICHAELIS-ARBUZOV, conduisant à un phosphonate; cette réaction s'écrira ici:

$$\left.\begin{array}{l} n\ \text{III} \\ \text{ou} \\ B(A)_{n-1}(Br)_n \end{array}\right\} + GX \rightarrow G(A)_n(Br)_{n}X$$

Le polyphosphate obtenu aura dans ce cas, lui aussi, une structure «en arbre» ouverte qu'on peut déduire de celle du polymère (0) ci-dessus en remplaçant simplement B par G.

L'halogénure GX pourra aussi être du type des halogénures connus pour donner avec les phosphites trialkyliques la réaction dite de PERKOW conduisant à un phosphate vinylique. Dans ce cas, le polymère obtenu pourra encore être illustré par la structure (0) ci-dessus, modifiée en remplaçant B par un reste $CYY' = CH - O -$, Y et Y' ayant la signification donnée ci-dessus.

Comme exemple d'halogénure GX utilisable, on peut citer: le chlore, le brome, l'iode, les chlorures, bromures et iodures d'hydrogène, de méthyle, d'éthyle, de propyle, de butyle, d'allyle, de benzyle, le dichlorure de p-xylylène, les chlorures d'acétyle, d'acryloyle, de méthacryloyle, l'éther méthyl-chlorométhylique, les esters chloroformiques et chloracétiques, le chloral ou encore le phosphate (III, x = 1).

Des polyphosphonates mixtes de formule IV dans laquelle p n'est pas nul, d'un second type sont encore obtenus en chauffant ensemble le phosphite (III, x = 0) avec un autre phosphite de trialcoyle $(RO)_3$ P, où R est un alcoyle contenant de 1 à 20 atomes de carbone. La structure du polyphosphonate obtenu pourra être déduite de celles des types 0 et F ci-dessus en remplaçant tout ou partie des atomes de brome par des restes – PO $(OR)_2$, la réaction globale s'écrivant alors, soit:

$$\left.\begin{array}{l} n\ (\text{III, x=0}) \\ \text{ou} \\ B(A)_{n-1}(Br)_n \end{array}\right\} + m(RO)_3P \rightarrow B(A)_{n-1}(Br)_{n-m}(PO_3R_2)_m + mRBr$$

soit:

$$\left.\begin{array}{l} n\ (\text{III, x=0}) \\ \text{ou} \\ (A)_n(Br)_n \end{array}\right\} + m(RO)_3P \rightarrow (A)_n(Br)_{n-m}(PO_3R_2)_m + mRBr$$

où A, B et n ont la même signification que ci-dessus et où m est un nombre entier compris entre 1 et (n–1).

Le phosphite (III, x = 0) trouve des applications comme stabilisant pour les matières plastiques et comme intermédiaire pour la préparation d'insecticides.

Le phosphate (III, x = 1) trouve des applications comme ignifugeant pour les matières plastiques et les fibres synthétiques et comme intermédiaire dans la préparation d'esters phosphoriques fonctionnels.

Du fait de leur teneur élevée en phosphore et en brome et de leur structure très ramifiée, les polyphosphonates dérivés du phosphite III sont susceptibles de trouver de nombreuses applications, par exemple comme additifs ignifugeants à faible vitesse de migration dans les polymères vinyliques ou acryliques et dans les textiles synthétiques.

Exemple 1

Préparation du phosphite bicyclique du bis(hydroxyméthyl)-2,2 bromo-3 propanol

Dans un ballon muni d'un thermomètre, d'un tube plongeur, d'un agitateur mécanique lent et d'un condenseur à reflus à neige carbonique, on a placé 0,1 mole de trichlorure de phosphore et 0,1 mole de monobromhydrine du pentaérythritol. On a mis en route l'agitateur ainsi qu'un léger barbotage d'azote sec.

Sous l'effet du dégagement d'acide chlorhydrique, la température est d'abord descendue de 20 à 0°C puis est remontée lentement à sa valeur initiale.

Au bout de 5 h on a dilué le mélange avec 25 ml d'hexane et 12 ml de benzène puis chauffé encore 2 h à 40°C puis 1 h à 60°C, sans cesser le barbotage d'azote. Au refroidissement il est apparu des cristaux que l'on a essoré rapidement sur un filtre en verre fritté et lavé avec un mélange 1/1 d'hexane et de benzène. Après séchage sous vide on a obtenu 22 g de cristaux bruts incolores, hygroscopiques; rendement = 97%.

Une nouvelle cristallisation dans un mélange $^1/_4$d'hexane et de $^3/_4$benzène nous a fourni des cristaux purifiés, fondant nettement à 88°C et titrant P % = 12,96 (calc. = 13,67) et Br % = 34,10 (calc. 35,2). Le spectre de résonance magnét-

ique du proton du phosphite dissous dans le deutérochloroforme, comporte un signal à 4,03 ppm (groupements PO CH_2) et un signal à 3,00 ppm (groupement CH_2Br), dans le rapport théorique 6/2, les déplacements chimiques étant comptés par rapport à l'hexaméthyldisiloxane comme étalon interne.

Exemple 2

Préparation du phosphate bicyclique du bis(hydroxyméthyl)-2,2 bromo-3 propanol

Une solution de 20 g du phosphite précédent (fraîchement préparé) dans 500 ml d'un mélange 1/1 d'hexane et de benzène a été agitée énergiquement à la température ambiante dans une atmosphère composée d'oxygène et de tétroxyde d'azote N_2O_4. Un précipité s'est formé rapidement, qu'on a recueilli sur filtre, lavé à l'hexane et séché sous vide. On a obtenu 21,2 g de cristaux incolores, fondant à 161–162°C et titrant P % = 13,4 (calc. = 12,8), Br % = 33,2 (calc. = 32,9).

Exemple 3

Préparation d'un polyphosphonate

25 g de phosphite préparé comme dans l'exemple 1 ont été chauffés au bain métallique dans un cylindre de verre muni d'un piston, ce dernier étant enfoncé progressivement au cours de la condensation (qui s'accompagne d'une contraction). On a élevé la température de 150 à 200°C en l'espace de 5 h puis on a maintenu cette dernière température pendant encore 7 h. On a obtenu un polymère vitreux, incolore, translucide, dur à la température ambiante, se ramollissant vers 200°C.

Exemple 4

Préparation d'un phosphate-polyphosphonate

On a chauffé comme dans l'exemple 3, 2,5 g de phosphate de l'exemple 2 avec 22,5 g de phosphite de l'exemple 1, pendant 5 h à 160–190°C puis pendant 9 h à 200°C. On a obtenu un polymère vitreux, incolore, dur à la température ambiante.

Exemple 5

Préparation d'un polyphosphonate mixte

On a chauffé comme dans l'exemple 3, 1 g de dichlorure de p-xylylène avec 24 g de phosphite de l'exemple 1, pendant 3 h à 130–200°C puis pendant 8 h à 200°C. On a obtenu un polymère vitreux, de couleur jaune paille, dur à la température ambiante.

Exemple 6

Préparation d'un phosphate-polyphosphonate

On a chauffé comme dans l'exemple 3, 1 g de chloral anhydre fraîchement redistillé avec 24 g de phosphite de l'exemple 1, pendant 2 h à 90–150°C puis pendant 2 h à 150–180°C et 7 h à 180–190°C. On a obtenu un polymère vitreux dur à la température ambiante.

Exemple 7

Préparation d'un polyphosphonate mixte

On a chauffé comme dans l'exemple 3 un mélange de 5 g de phosphite de triéthyle et de 20 g de phosphite de l'exemple 1 pendant 6 h à 150–190°C et on a obtenu un polymère incolore, restant mou à la température ambiante.