



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ OPIS PATENTOWY

Nr 45271

Kl. 12 o, 5/04

Zakłady Chemiczne „Azot”

Przedsiębiorstwo Państwowe *)

Jaworzno, Polska

Sposób wytwarzania pirofosforanów czteroalkilowych

Patent trwa od dnia 1 kwietnia 1960 r.

Spośród licznych znanych metod otrzymywania pirofosforanów czteroalkilowych znaczenie preparatywne mają jedynie sposoby wykorzystujące jako surowce chlorofosforany dwualkilowe. Pirofosforany czteroalkilowe tworzą się w wyniku kontrolowanej hydrolizy chlorofosforanów dwualkilowych w obecności środków wiążących chlorowodór (pirydyna, wodorowęglan sodowy). Można również otrzymać pirofosforany czteroalkilowe drogą kondensacji chlorofosforanów dwualkilowych z kwasami dwualkilofosforowymi wobec amin trzeciorzędowych. Inna metoda otrzymywania pirofosforanów czteroalkilowych polega na ogrzewaniu chlorofosforanów dwualkilowych z fosforanami trójalkilowymi w temperaturze 100—150°, przy

czym wydziela się jako produkt uboczny odpowiedni chlorek alkilowy.

W sposobie według wynalazku jako produkt wyjściowy stosuje się fosforyny dwualkilowe, które poddaje się reakcji z chlorkiem nitrozylu wobec pirydyny. Reakcja przebiega według wzoru przedstawionego na rysunku.

Roztwór 1—1,5 mola chlorku nitrozylu w benzenie wkrapla się w temperaturze 20—35° do roztworu 1 mola fosforynu dwualkilowego i 1 mola pirydyny w ligroinie lub benzenie, utrzymując przy tym mieszaninę reakcyjną w ruchu turbulentnym. Reakcja jest egzotermiczna i wymaga okresowego chłodzenia zimną wodą. Wytrącony chlorowodorek pirydyny odsadza się, a następnie oddestylowuje rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem. Jako pozostałość otrzymuje się surowy pirofosforan w wysokim stopniu czystości. Wydajność reakcji wynosi 80—90% w stosunku do użytego

*) Właściciel patentu oświadczył, że współtwórcami wynalazku są prof. dr Jan Michalski i dr Andrzej Zwierzak.

fosforynu dwualkilowego. Tak otrzymany pirofosforan można oczyszczać drogą destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem lub krystalizacji. Pirofosforany czteroalkilowe można również otrzymywać działaniem chlorku nitrozyłu na fosforyny dwualkilowe bez użycia aminy jako środka wiążącego chlorowodór, jednak wydajność reakcji i czystość otrzymywanych preparatów jest w tym przypadku gorsza.

Przykład I. Otrzymywanie pirofosforanu czteroetylowego.

Do mieszanego roztworu 34,5 g (0,25 mola) fosforynu dwuetylowego i 20,0 g (0,25 mola) pirydyny w 150 ml ligroiny wkrapla się przez pół godziny roztwór 18 g (0,275 mola) chlorku nitrozyłu w 100 ml benzenu. Temperatura mieszaniny reakcyjnej winna wynosić 25–30° C. Chlorowodorek pirydyny odsącza się, a przesącz destyluje pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 30,2 g pirofosforanu czteroetylowego o temperaturze wrzenia 88–89°/0,01 mm Hg, $n_D^{25} = 1.4179$. Wydajność — 83%.

Przykład II. Otrzymywanie pirofosforanu czterobenzylowego.

Do intensywnie mieszanego roztworu 26,2 g (0,1 mola) surowego fosforynu dwubenzylowego i 7,9 g (0,1 mola) pirydyny w 100 ml benzenu wkrapla się przez 20 minut roztwór 6,6 g (0,1 mola) chlorku nitrozyłu w 50 ml benzenu.

Temperatura mieszaniny reagującej nie powinna przekraczać 25°.

Chlorowodorek pirydyny odsącza się, a benzen oddestylowuje pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostałość przemywa się 50 ml wody i 50 ml rozcieńczonego roztworu amoniaku do pH=8. Po upływie kilku minut olej krzepnie na krystaliczną masę. Produkt odsącza się i krystalizuje z mieszaniny eteru i cykloheksanu. Czysty preparat ma temperaturę topnienia 60–61,5°. Wydajność — 75%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania pirofosforanów czteroalkilowych, znamienny tym, że fosforyny dwualkilowe poddaje się reakcji z chlorkiem nitrozyłu.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że na 1 mol fosforynu dwualkilowego działa się 1–1,5 mola chlorku nitrozyłu.
3. Sposób według zastrz. 1,2, znamienny tym, że reakcję prowadzi się w temperaturze 20–35°.
4. Sposób według zastrz. 1, 2, 3, znamienny tym, że reakcję prowadzi się w obecności środków wiążących chlorowodór lub bez środków wiążących chlorowodór.

Zakłady Chemiczne „Azot”
Przedsiębiorstwo Państwowe

