

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11) 214 609

Int.Cl.³ 3(51) C 07 F 9/38

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 07 F/ 2492 437

(22) 28.03.83

(44) 17.10.84

(71) VEB KOMBINAT AGROCHEMIE PIESTERITZ STAMMBETRIEB, WITTENBERG LUTHERSTADT, DD
(72) KURZE, ROLF, DR. DIPL.-CHEM.; LOEPER, MARTINA, DR. DIPL.-CHEM.; MUEHLFRIEDEL, INGEBORG;
OBER, DIETER, DIPL.-CHEM.; DD;
PISKE, BARBARA, DIPL.-CHEM.; RICHTER, HERFRIED, DR. DIPL.-CHEM.; DD;

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ACYLOXYALKANDIPHOSPHONSAEURE

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Acyloxyalkandiphosphonsäure, insbesondere Acetoxyethandiphosphonsäure aus P_4O_6 und Essigsäure. Ziel und Aufgabe der Erfindung ist es, obige Verbindungen in hohen Ausbeuten nach einer ökonomisch und technologisch günstigen Verfahrensweise herzustellen. Es wurde gefunden, dass Acyloxyalkandiphosphonsäure aus Alkansäure (C_2 bis C_4) mit P_4O_x ($x = 6$ bis 9) hergestellt werden kann, indem man P_4O_x und Alkansäure im Molverhältnis $1 : >10$ primär in bekannter Weise zur Acylphosphiten gegebenenfalls im Gemisch mit Acylphosphaten bei Temperaturen $< 50^\circ C$ unter Rühren umsetzt und letztere 10 min bis 3 Stunden zwischen $90^\circ C$ und der Siedetemperatur der Alkansäure zu Acyloxyalkandiphosphonsäure umlagert.

Verfahren zur Herstellung von Acyloxyalkandiphosphonsäure

Anwendungsgebiet der Erfindung

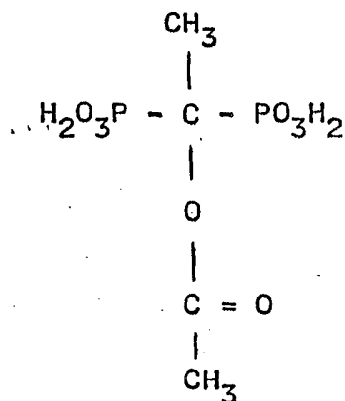
Die Erfindung betrifft insbesondere ein Verfahren zur Herstellung von Acetoxyethandiphosphonsäure aus P_4O_6 und Essigsäure.

Ethanhydroxydiphosphonsäure (EHDP) und seine Derivate in Form dimerer cyclischer und kettenförmiger oligomerer Kondensate finden Anwendung u. a. als hydrolysestabile Komplexbildner, als Reinigungsmittelkomponente und vor allem als Härtestabilisator in wasserführenden Systemen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

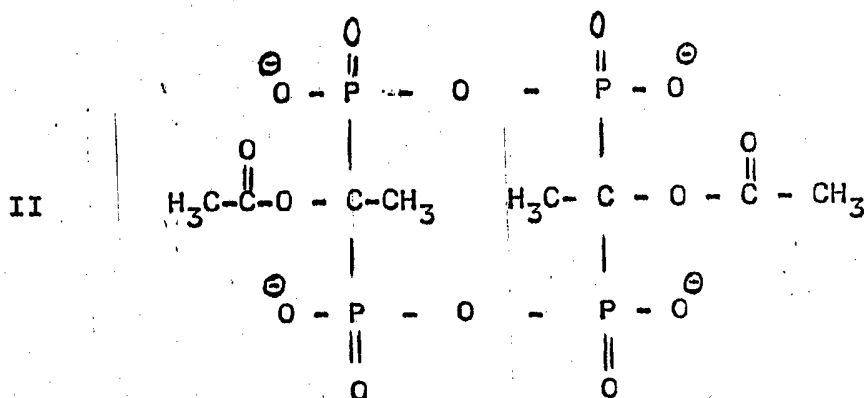
Die Acetoxyethandiphosphonsäure

I



erhält man gemäß DAS 1.248.654 bei der Umsetzung der P(III)-Komponente PCl_3 mit Essigsäure bei Temperaturen $\leq 80^\circ\text{C}$, vorzugsweise $\leq 50^\circ\text{C}$ in reiner Form, wenn der primär in einer unteren Phase abgeschiedene Niederschlag in Eisessig umkristallisiert wird. Angaben zur Ausbeute werden nicht gemacht.

PRENTICE u. a. isolierten I in Form des Dinatriumsalzes, indem sie EHDP mit Essigsäureanhydrid in Essigsäure umsetzten, wo neben I vor allem bei Überschuß von Essigsäureanhydrid das Kondensat II gebildet wird, welches in Wasser bei Raumtemperatur unter vollständiger Hydrolyse der P-O-P-Bindungen wieder in I übergeht.

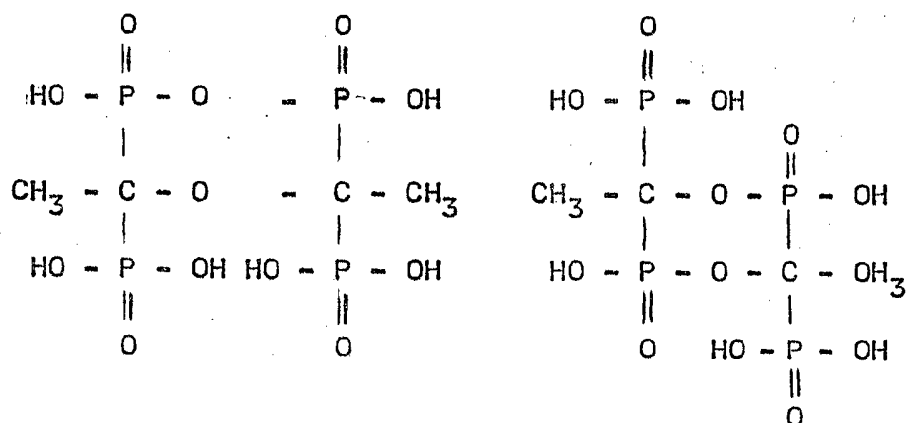


Durch "Neutralisation" auf pH 5 und fraktionierte Kristallisation kann I in Form eines Dinatriumsalzes abgetrennt werden (J. B. PRENTICE, O. T. QUIMBY, R. J. GRABENSTETTER und D. A. NICHOLSON, J. Amer. Chem. Soc. 94(17), 6119-6124(1972)).

B. BLASER, K. H. WORMS und K. WOLLMANN, Z. anorg. allg. Chem. 381, 247-259 (1971) diskutierten bei der Umsetzung der P(III)-Komponente H_3PO_3 mit einem geeigneten Acetylierungsmittel (Acetylchlorid) die primäre Bildung von α -Oxoethanphosphonsäure, an die weitere

H₃PO₃ angelagert wird, räumten aber ein, daß die Bildung der EHDP noch komplexer verläuft. Als Zwischenstufen werden I, aber vor allem Kondensate mit P-O-P, P-O-C wie auch C-O-C-Bindungen, die im Gemisch nebeneinander vorliegen, für möglich gehalten.

Isolieren konnten sie nur das Kondensat III



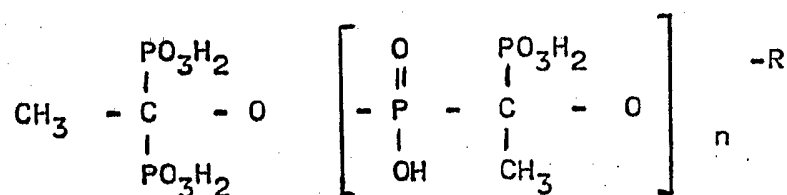
III

Durch weitere Autoren wurde eine Fülle von Untersuchungsergebnissen vorgelegt, die die primäre Bildung kondensierter EHDP (dimere und/oder kettenförmige Kondensate) bewiesen und/oder nahelegten. Dies fand seinen Niederschlag auch in zahlreichen Patentanmeldungen:

NL 6.604.178, DAS 1.261.850, DAS 1.668.442, DAS 2.235.689, WP 112.764, WP 108.511, US 3.387.024, US 3.400.151, WP 106.654.

PRENTICE, QUIMBY u. a. formulierten ein allgemeingültiges Reaktionsschema für die Umsetzung beliebiger P(III)-Quellen mit Acetylierungsmittel.

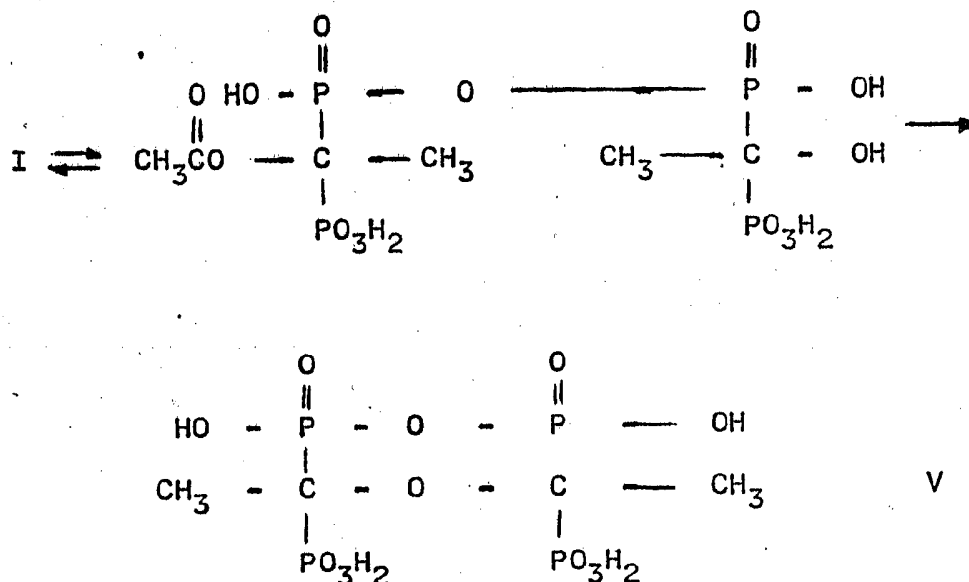
Als Primärprodukt entsteht eine kondensierte kettenförmige Phosphonsäure folgender Struktur.



R = H, Acetyl

IV

Entsprechend ihren Untersuchungen und Ergebnissen wird IV in überschüssiger Essigsäure zwar zu I abgebaut, es erfolgt aber eine Weiterreaktion zu V.



Die Autoren räumten u.a. anhand ^{31}P -NMR-spektroskopischer Untersuchungen lediglich ein, daß zwischenzeitlich I im Vergleich zu bzw. im Gleichgewicht mit den Produkten IV und V auch als Hauptprodukt auftreten kann. Isolieren ließen sich jedoch nur IV (US 3.621.081, US 4.190.615, US 3.387.024, vergl. auch US 3.400.149 und GB 1.145.608) sowie weitere Kondensate (US 3.400.151). Aus einer beliebigen P(III)-Komponente entsteht über die Stufen IV, I vor allen V, so daß, um anschließend zur reinen EHDP zu kommen, zur Hydrolyse aller P-O-P, C-O-P und C-O-C-Bindungen eine vorzugsweise

Wasserdampfbehandlung bei Temperaturen $\geq 100^\circ\text{C}$, vorzugsweise in der Nähe von $\sim 140^\circ\text{C}$ vorzunehmen ist. Die hauptsächlich unter Einsatz der P(III)-Komponenten H_3PO_3 und PCl_3 gemachten Untersuchungen bestätigen QUIMBY und PRENTICE auch für das System P_4O_6 und Essigsäure bei den Umsetzungen in organischen Lösungsmitteln wie Sulfone, Sulfolane usw. (US 3.400.149).

Als Zwischenprodukt wurde nur V isoliert. Analoge Angaben werden im Zusatzpatent (siehe GB 1.145.608) für die Umsetzung in überschüssiger Essigsäure gemacht, auch wenn die Reaktionskomponenten primär bei Zimmertemperatur zusammengebracht und anschließend erst erwärmt werden. Die Bildung von I wird in diesen Patentschriften nicht in Betracht gezogen bzw. erwähnt.

HEINZ kommt gleichfalls bei der Umsetzung von P_4O_6 mit Essigsäure in Pentan zu dem Ergebnis, daß primär entstehende Acetylphosphite zu kondensierter EHDP umgelagert werden (D. HEINZ, Vortrag auf JUPAC-Symposium, Prag 1974). Keine abweichenden Ergebnisse werden bei der Umsetzung von P_4O_6 in überschüssiger Essigsäure gefunden, wobei die vorzugsweise bei Temperaturen $>100^\circ\text{C}$ temperierte Reaktionslösung noch einer zusätzlichen Behandlung in einem Rotationsverdampfer, vorzugsweise bei Unterdruck bei Temperaturen bis maximal 200°C unterzogen wird (WP 106.654).

Analogue Ergebnisse werden bei der Umsetzung von $\text{P}_4\text{O}_6/\text{H}_3\text{PO}_3$ mit Essigsäure/Essigsäureanhydrid angegeben, wenn wenigstens eine der beiden P-Komponenten bei Temperaturen $\geq 80^\circ\text{C}$, vorzugsweise $\geq 100^\circ\text{C}$, zu einem Gemisch der beiden Acetylierungsmittelkomponenten zudosiert, umgesetzt und einem Entacetylierungsprozeß bei Drücken zwischen 1 und 250 Torr und Temperaturen vorzugsweise zwischen 160°C und 180°C unterworfen wird (WP 108.511).

Die zahlreichen vorgelegten Befunde und Beweise

analytischer Natur, vor allem chromatographische und spektroskopische Untersuchungen, an einzelnen Untersuchungsprodukten und auch die vielfach übernommenen Hypothesen, Aussagen und Schlußfolgerungen von anderen Autoren und deren Übertragung auf die eigenen Untersuchungen haben in der Fachwelt eine gewisse einheitliche Auffassung (wie eben dargelegt) zur Umsetzung von P(III)-Verbindungen mit geeigneten Acetylierungsmitteln entstehen lassen.

Diese Darlegungen zum Reaktionsverlauf von P-III-Verbindungen zu EHDP einschließlich der Isolierung von Zwischenprodukten müssen als Vorurteil der Fachwelt zum erfindungsgemäßen Reaktionsverlauf gewertet werden, da diese Bedingungen der Herstellung selbst in den Patentansprüchen fixiert wurden, aber die Möglichkeit andersartiger Reaktionsverläufe unberücksichtigt bleibt.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein ökonomisch und technologisch günstiges Verfahren zur Herstellung von Acyloxyalkandiphosphonsäure zu entwickeln.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, die Acyloxyalkandiphosphonsäure in hohen Ausbeuten direkt aus einer P(III)-Komponente und einem geeigneten Acylierungsmittel herzustellen.

Es wurde gefunden, daß aus P_4O_x ($x = 6 - 9$, vorzugsweise $x = 6$) und Alkansäuren ($C = 2$ bis 4), die Acyloxyalkandiphosphonsäure in Ausbeuten von 95 % bei $x = 6$, bzw. im Gemisch mit P^V -Verbindungen bei $x = 7 - 9$, entsteht, wenn P_4O_x mit der entsprechenden Alkansäure im Molverhältnis P_4O_x : Alkansäure

= 1 : 10 bis 1 : 100, vorzugsweise 1 : 12 bis 1 : 20, primär zu Acylphosphiten, gegebenenfalls im Gemisch mit Acylphosphaten, bei $x = 7 - 9$, bei Temperaturen $< 50^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise ca. 20°C unter Rühren umgesetzt und gegebenenfalls vorhandene Verunreinigungen wie Phosphorsuboxide und gelber Phosphor abfiltriert werden, die entstandenen Acylphosphite, gegebenenfalls im Gemisch mit Acylphosphaten bis max. zum Siedepunkt der Alkansäure, vorzugsweise bis $90 - 110^{\circ}\text{C}$ 10 min bis 3 h erwärmt, überschüssige und/oder gelöste Alkansäure, vorzugsweise aus der alkansauren Lösung abgeschiedenen unteren Phase bei Temperaturen $\lesssim 100^{\circ}\text{C}$ durch Anlegen von Unterdruck entfernt, das Reaktionsprodukt, gegebenenfalls die noch Alkansäure enthaltende untere Reaktionsphase, in Wasser bei Zimmertemperatur aufgenommen und die Acyloxyalkandiphosphonsäure, gegebenenfalls im Gemisch mit P(V)-Verbindungen in bekannter Weise

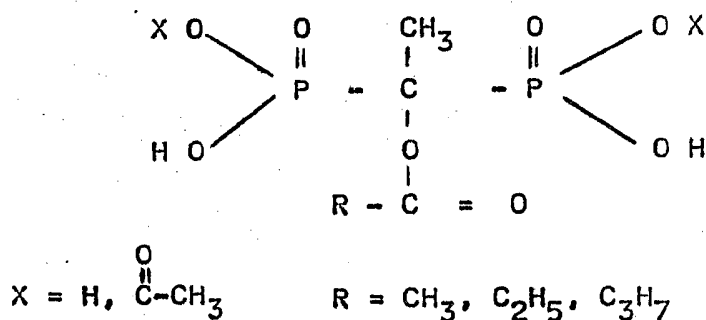
- a) durch Zugabe von organischen Lösungsmitteln wie Aceton ausgefällt oder
- b) durch Abkühlen einer bei Zimmertemperatur gesättigten wässrigen Lösung auf Temperaturen $< 10^{\circ}\text{C}$ eine teilweise Kristallisation vorgenommen wird und/oder
- c) durch "Neutralisation" bis auf pH-Werte von ~ 5 Alkalisalze gebildet werden, welche auskristallisiert und/oder durch Zugabe organischer Lösungsmittel wie Aceton ausgeschieden werden.

Die Umsetzung nimmt man zweckmäßigerweise in einem temperierbaren Rührwerksbehälter mit Rückflußkühler vor. Zu überschüssiger Alkansäure ($\text{C}_2 - \text{C}_4$) wird P_4O_x , bei vorzugsweise $x = 6$, zugeführt. Gegebenenfalls vorhandene Verunreinigungen wie Phosphorsuboxide und gelber Phosphor, letzterer ist im P_4O_6 zu knapp 2 % gelöst, stören nicht. Sie können bei Zimmertemperatur abfiltriert werden. Die Temperatur der Reaktionslösung erhöht man

allmählich auf ca. 80 bis 90 °C, wobei mit zunehmender Temperatur eine Beschleunigung der Umlagerung der primär gebildeten Acylphosphite zu P-C-gebundenem Phosphor eintritt. Bei Temperaturen von >80 °C geht die Umlagerung kurzzeitig in exothermer Reaktion weiter, wobei sich die Reaktionslösung kurzzeitig ca. 10 min auf Temperaturen von ca. 115 - 120 °C erwärmt. Unter weiterer Energiezufuhr, zweckmäßigerweise bei Temperaturen von ca. 90 - 110 °C vervollständigt man die Umlagerung der P(III)-Komponente zu P-C-gebundenem Phosphor.

Bei günstig gewählten Alkansäuremengen, z. B. bei einem Verhältnis Alkansäure : P_4O_6 = 15 : 1, scheidet sich das Reaktionsprodukt als eine separate untere Phase ab. Entfernt man aus dieser Phase überschüssige gelöste Alkansäure durch eine schonende Vakuumdestillation bei Temperaturen ≤ 100 °C und löst das Produkt in Wasser so ergibt das ^{31}P -NMR-Spektrum fast ausnahmslos I. Als Verunreinigungen sind neben kleinen Anteilen an phosphoriger Säure geringe Mengen an AHDP wie auch kondensierter AHDP-Produkte zu erkennen.

Das weitestgehend von anhaftender Essigsäure befreite Rohprodukt enthält über die Struktur I hinausgehende Anteile an Acylgruppen, die in Wasser zu POH-Gruppen und Alkansäure hydrolysieren (VI).



Das Vorliegen zusätzlicher P-O-P-Bindungen, die in Wasser sofort hydrolysieren, ist nicht auszuschließen. Der Anteil der Nebenprodukte nimmt dann stark zu, wenn das in Alkansäure entstehende Reaktionsprodukt insbesondere mehrere Stunden über den Siedepunkt der Säure hinaus erwärmt wird. Dann erfolgt die von vielen Autoren bereits beobachtete Abspaltung von Alkansäure und/oder Alkansäureanhydrid, wobei die unterschiedlichsten Reaktionen zu polymeren AHDP-Kondensaten ablaufen. Bei Einsatz von P_4O_x -Gemischen, wobei x ganz oder teilweise 7 bis 9 sein kann, fällt I im Gemisch mit P(V)-Anteilen an, die in der wässrigen Lösung z. B. als Mono- und Diphosphorsäure vorliegen. Der P(III)-Anteil der P(III,V)-oxide reagiert analog dem P_4O_6 zu I unter den angegebenen Bedingungen. Die Darstellung von I in Ausbeuten von > 95 % müssen unter Berücksichtigung des bisher bekannten Standes der Technik als überraschend angesehen werden. Der Vorteil des Verfahrens besteht darin, daß I in einer technologisch einfachen Art und Weise direkt aus einer P(III)-Komponente erhalten werden kann, wobei gegebenenfalls noch vorhandener restlicher P-C-gebundener Phosphor aus EHDP und kondensierter EHDP, deren vorteilhafte Wirkungsspektren bekannt sind, besteht. I fällt als absolut chlorfreie Verbindung an.

Das Verfahren sei noch an folgenden Beispielen erläutert.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

In einem temperierbaren Rührbehälter mit Rückflußkühler Thermometer und Tropftrichter werden zu 15 Mol Essigsäure bei Zimmertemperatur 1 Mol P_4O_6 eingetragen. Unter Rühren und einer Temperaturerhöhung auf ca. 50 °C

entstand eine klare Lösung. Jene wurde auf eine Temperatur von ca. 80 °C erwärmt, wobei in exothermer Reaktion ein Temperaturanstieg auf 115 - 120 °C erfolgte (Zeitdauer ca. 10 min). Dabei schied sich die Acetoxyethandiphosphonsäure als separate Phase ab. Sie wurde durch Vakuumdestillation (Wasserstrahlpumpenvakuum bei 90 °C) von überschüssiger Essigsäure befreit. An Hand des ermittelten P-Gesamtwertes und des ^{31}P -NMR-Spektrum ergab sich eine Ausbeute an Acetoxyethandiphosphonsäure von 92 %, bezogen auf den eingesetzten Phosphor.

Beispiel 2

In einem temperierbaren Rührbehälter mit Rückflußkühler, Thermometer und Tropftrichter wurden zu 20 Mol Essigsäure bei Zimmertemperatur 1 Mol P_4O_6 eingetragen. Unter Rühren und einer Temperaturerhöhung auf ca. 50 °C entstand eine klare Lösung. Jene wurde unter Rühren auf 90 bis 95 °C 1,5 Stunden temperiert, wobei ein kurzzeitiger Temperaturanstieg von ~10 min auf 115 - 120 °C gegeben war. Es bildeten sich zwei Phasen. Durch Entfernen der überschüssigen Essigsäure mittels Vakuumdestillation bei Temperaturen < 100 °C konnte ein Reaktionsprodukt mit folgenden Analysenwerten isoliert werden.

$$\text{P(III)} = 0,4 \%, \text{P(V)} = 0,3 \%, \text{P}_{\text{ges}} = 23,3 \%$$

Das in Wasser aufgenommene ^{31}P -NMR-Spektrum wies bei $\delta_{^{31}\text{P}} = 15,9$ ppm im protonenentkoppelten Spektrum ein starkes Resonanzsignal auf; ca. 95 % der gesamten P-Menge. Als Verunreinigungen waren Phosphit, Phosphat und bei $\delta_{^{31}\text{P}} = 19,8$ ppm EHDP zu erkennen. Das Papierchromatogramm bestätigte gleichfalls nahezu ausschließlich die Bildung der Acetoxyethandiphosphonsäure.

Beispiel 3

Analog Beispiel 1 wurden in ein mit 600 g Essigsäure und beschicktes Rührgefäß 220 g P_4O_6 eindosiert. Die entstandene Lösung wurde unter Rühren 2. Stunden bei 90 bis 95 °C temperiert, wobei ebenfalls ein kurzzeitiger Temperaturanstieg auf 115 - 120 °C gegeben war. In der unteren Phase bildete sich die Acetoxyethandiphosphonsäure. Anschließend wurden im Wasserstrahlpumpenvakuum bei Temperaturen < 100 °C aus der unteren Phase enthaltene Essigsäure abdestilliert. Es entstand ein Produkt mit folgender Zusammensetzung:

$$P(\text{III}) = 0,5 \%, P_{\text{ges}} = 24,1 \%, P(\text{V}) = 0,05 \%$$

Anhand des in Wasser aufgenommenen ^{31}P -NMR-Spektrums konnte bei $\sigma_{^{31}\text{P}} = 15,9$ ppm als Hauptkomponente Acetoxyethandiphosphonsäure (>90 %) ermittelt werden.

Beispiel 4

Die Umsetzung von Essigsäure und P_4O_6 erfolgte in vorher beschriebenem Reaktionsgefäß im Molverhältnis 15 : 1. Bei Erreichen der Temperatur von 80 bis 90 °C trat kurzzeitig ein Temperaturanstieg auf Werte von ca. 120 °C auf. Die Lösung wurde eine weitere Stunde bei Temperaturen von 90 bis 100 °C temperiert, die untere Phase abgezogen und weitestgehend von gelöster Essigsäure mittels Vakuumdestillation bei Temperaturen < 100 °C befreit. Die noch acetylgruppenhaltige Acetoxyethandiphosphonsäure mit möglicherweise teilweise vorhandenen P-O-P-Bindungen wies einen $P_{\text{ges}} = 22,9 \%$ auf. Das in Wasser aufgenommene ^{31}P -NMR-Spektrum bestätigte das Vorliegen von 90 bis 95 % des Gesamtphosphors als Acetoxyethandiphosphonsäure. Aus der bei Zimmertemperatur gesättigten, wässrigen Lösung

kristallisiert beim Abkühlen ein Gemisch aus Acetoxyethandiphosphonsäure (90 %) und EHDP (10 %).

Beispiel 5

In einem Rührwerksgefäß analog Beispiel 1 wurden 180 g (3 Mol) Essigsäure vorgelegt. Nach Spülung des Kolbens mit Stickstoff wurden unter ständigem Rühren 42 g P(III,V)-oxide (ca. 1/6 Mol) in die Essigsäure eingetragen. Die Temperatur steigt dabei von 25 °C auf 40 °C. Nach Kühlung des Reaktionsgemisches auf 24 °C wurde dieses zwecks Abtrennung ungelöster Bestandteile (Phosphorsuboxide, P_4) in einen zweiten Dreihalskolben filtriert. Die Analyse des Reaktionsgemisches ergab einen P-Gesamtgehalt von 9,0 % und einen P(V)-Gehalt von 2,2 %. 184 g des Gemisches wurden unter ständigem Rühren auf die maximale Innentemperatur von 120 °C erhitzt. Dabei bildete sich eine zweite Phase. Nach einer halbstündigen Erhitzungsphase wurde der Kolbeninhalt abgekühlt. Nach dem Abdekandieren der oberen Schicht (96 g) verblieben 87 g der leicht braun gefärbten Masse. Im Wasserstrahlpumpenvakuum bei ca. 90 °C wurden daraus noch ca. 14 g Essigsäure abdestilliert. Der aufgeblühte, zähe Rückstand hatte einen P-Gesamtwert von 21,4 % und einen P(V)-Wert von 4,8 %. Die ^{31}P -NMR-spektroskopische Aufnahme einer wässrigen Lösung ergab molare P-Anteile zu 5 % EHDP, 70 % als Acetoxyethandiphosphonsäure, 20 % als Phosphorsäure und 5 % als Pyrophosphorsäure.

Beispiel 6

Die Umsetzung von 15 Mol Essigsäure und 1 Mol P_4O_6 erfolgte analog Beispiel 4. Die Reaktionslösung wurde eine Stunde bei Temperaturen von 90 bis 100 °C auf einem H_2O -Bad behandelt.

Es bildeten sich 2 Phasen, wobei die untere die Acetoxyethandiphosphonsäure enthält. Durch Anlegen von Unterdruck bei Temperaturen $< 100^{\circ}\text{C}$ wurde die überschüssige Essigsäure abgetrennt. Vom Reaktionsprodukt wurde eine gesättigte, wässrige Lösung hergestellt, die mittels 50%iger NaOH bis zum pH von 5 - 6 neutralisiert wurde. Durch Zugabe von organischen Lösungsmitteln (Methanol und Aceton) konnte das Natriumsalz der Acetoxyethandiphosphonsäure in Ausbeuten von 80 % ausgefällt werden.

Analysenwerte des Salzes:

P_{ges} : 22,5 %

Na : 16,6 %

Das ^{31}P -NMR-Spektrum der wässrigen Lösung ergab bei $\sigma_{^{31}\text{P}} = 14,9 \text{ ppm}$ (ca. 80%) Dinatriumsalz der Acetoxyethandiphosphonsäure und bei $\sigma_{^{31}\text{P}} = 19,0 \text{ ppm}$ (ca. 20 %) Dinatriumsalz der Ethan-1-hydroxy-1,1-diphosphonsäure.

Beispiel 7

In einem temperierbaren Rührbehälter mit Rückflußkühler, Thermometer und Tropftrichter werden zu 15 Mol Propionsäure bei Zimmertemperatur 1 Mol P_4O_6 eingetragen. Unter Rühren und Temperaturerhöhung auf ca. 50°C entstand eine klare Lösung. Jene wurde auf $90 - 95^{\circ}\text{C}$ temperiert, wobei sich unter kurzzeitiger Erwärmung (ca. 10 min) auf $130 - 140^{\circ}\text{C}$ zwei Phasen bildeten. Durch weiteres Erwärmen (2 h) auf Temperaturen von $100 - 105^{\circ}\text{C}$ erfolgte eine Vervollständigung der Umlagerung der Propionylphosphite zu der Propionyloxypropandiphosphonsäurephase. Sie wurde abgetrennt und überschüssige Propionsäure im Vakuum bei $< 100^{\circ}\text{C}$ abdestilliert. Es wurde ein Reaktionsprodukt mit den

Analysenwerten $P(\text{III}) = 0,9 \%$, $P(\text{V}) = 0,5 \%$,
 $P_{\text{ges}} = 20,1 \%$ erhalten. Anhand des in Wasser aufgenom-
menen ^{31}P -NMR-Spektrums ergab sich eine Ausbeute
an Propionyloxypropandiphosphonsäure von 85% .

Erfindungsanspruch

Verfahren zur Herstellung von Acyloxyalkandiphosphonsäure dadurch gekennzeichnet, daß Alkansäure (C_2 bis C_4) mit P_4O_x ($x = 6$ bis 9) im Molverhältnis P_4O_x : Alkansäure = $1 : > 10$ primär in bekannter Weise zu Acylphosphiten gegebenenfalls im Gemisch mit Acylphosphaten bei Temperaturen $\leq 50^\circ C$ unter Rühren umgesetzt und letztere 10 min bis 3 Stunden zwischen $90^\circ C$ und der Siedetemperatur der Alkansäure zu Acyloxyalkandiphosphonsäure umlagert.