



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Int. Cl.³: C 07 F 9/40

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



PATENTSCHRIFT A5

(11)

635 349

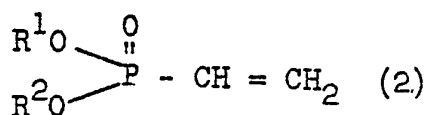
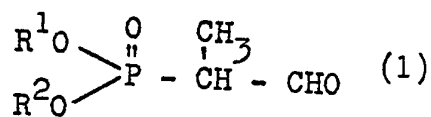
<p>(21) Gesuchsnummer: 3720/78</p> <p>(22) Anmeldungsdatum: 06.04.1978</p> <p>(30) Priorität(en): 09.04.1977 DE 2715923</p> <p>(24) Patent erteilt: 31.03.1983</p> <p>(45) Patentschrift veröffentlicht: 31.03.1983</p>	<p>(73) Inhaber: BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen a.Rh. (DE)</p> <p>(72) Erfinder: Dr. Hans Jürgen Schrepfer, Ludwigshafen a.Rh. (DE) Dr. Hardo Siegel, Speyer (DE) Dr. Hans Theobald, Limburgerhof (DE)</p> <p>(74) Vertreter: Brühwiler & Co., Zürich</p>
---	--

(54) Verfahren zur Herstellung von alpha-Formyläthanphosphonsäureestern.

(57) α -Formyläthan-phosphonsäureester der Formel 1 werden hergestellt, indem man Vinylphosphonsäureester der Formel 2 mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart von Rhodium enthaltenden Hydroformylierungskatalysatoren umsetzt. Die Umsetzung wird bei einer Temperatur zwischen 50 und 180°C und einem Druck zwischen 20 und 1500 bar durchgeführt.

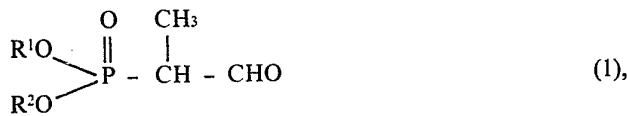
Die Substituenten in den Formeln 1 und 2 haben die im Patentanspruch 1 angegebenen Bedeutungen.

Die Verbindungen der Formel 1 sind wertvolle Zwischenprodukte für die Synthese insektizid wirksamer Phosphorsäureesterderivate.

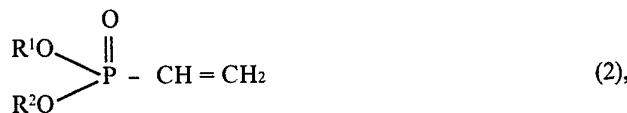


PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von α -Formyläthan-phosphonsäureestern der Formel (1)



in der R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und unverzweigte oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen bedeuten, dadurch gekennzeichnet, dass man Vinylphosphonsäureester der Formel (2)



in der R^1 und R^2 die obengenannten Bedeutungen haben, mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart von Rhodium enthaltenden Hydroformylierungskatalysatoren in einem zwischen 50 und 180°C liegenden Temperatur- und einem zwischen 20 und 1500 bar liegenden Druckbereich umgesetzt.

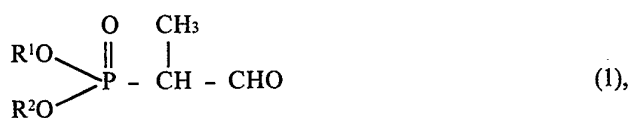
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung in Gegenwart eines inerten organischen Lösungsmittels durchführt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die in Form des Hydroformylierungskatalysators eingesetzte Rhodiummenge 0,001 bis 5000 ppm Rhodium, bezogen auf Vinylphosphonsäureester der Formel (2), beträgt.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von α -Formyläthanphosphonsäureestern durch Hydroformylierung von Vinylphosphonsäureestern.

Aus Ann. Chem. 751, 69-76 (1971) und J. Gen. Chem. USSR 41, 1687-1691 (1971) ist bekannt, dass man α -Formylphosphonsäureester durch saure Hydrolyse von 2-Alkoxy-1-alkylvinyl-phosphonsäureestern erhält. Von Nachteil bei diesem Syntheseweg ist, dass die Ausgangsstoffe sehr schwer zugänglich sind. 2-Alkoxy-1-alkylvinyl-phosphonsäureester sind nur über mehrere Reaktionsstufen entweder durch Einwirkung von Trialkylphosphit auf α -Bromaldehydacetale mit einer Ausbeute von nur 10% (Ann. Chem. 751, 74 [1971]) oder durch Einwirkung der dreifachen molaren Menge an Phosphorpentachlorid auf Acetale, wobei die primär entstehenden Komplexsalze mit Schwefeldioxid zersetzt werden müssen, und anschließender Veresterung mit Natriumalkoholaten (J. Gen. Chem. USSR 41, 1494-1996 [1971]) herstellbar.

Es wurde gefunden, dass man α -Formyläthan-phosphonsäureester der Formel (1)



in der R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und unverzweigte oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen bedeuten, durch Umsetzen von Vinylphosphonsäureestern der Formel (2)



5 in der R^1 und R^2 die obengenannten Bedeutungen haben, mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart von Rhodium enthaltenden Hydroformylierungskatalysatoren in einem zwischen 50 und 180°C liegenden Temperatur- und einem zwischen 20 und 1500 bar liegenden Druckbereich 10 erhält.

Mit Hilfe des erfindungsgemässen Verfahrens gelangt man auf einfache Weise aus gut zugänglichen Ausgangsstoffen zu α -Formyläthan-phosphonsäureestern, die wertvolle Zwischenprodukte zur Herstellung insektizid wirksamer Phosphorsäureester sind. Diese Phosphorsäureester sind Gegenstand der Patentanmeldung P 27 15 924 (O.Z. 32 531).

Als Verfahrenserzeugnisse der Formel (1) kommen α -Formyläthan-phosphonsäuredialkylester mit unverzweigten oder verzweigten Alkylresten mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen in Betracht. Die Reste R^1 und R^2 in Formel I stehen beispielsweise für Methyl, Äthyl, n-Propyl, i-Propyl, Butyl- oder Pentylreste. Bevorzugte Verbindungen sind Ester, bei denen R^1 und R^2 gleich sind und Methyl, Äthyl oder Isopropyl bedeuten.

25 Einige dieser Verbindungen sind bekannt; neu sind der α -Formyläthan-phosphonsäuredimethylester, der α -Formyläthan-phosphonsäurediisopropylester, der α -Formyläthan-phosphonsäuredi-n-butylester sowie Ester der Formel (1), bei denen R^1 und R^2 verschieden sind und jeweils einen unverzweigten oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen bedeuten.

Die als Ausgangsstoffe verwendeten Vinylphosphonsäureester der Formel II sind bekannt und können beispielsweise durch Umsetzung von Vinylphosphonsäuredichlorid mit 35 Alkoholen in Gegenwart von Basen oder durch Umsetzung von Trialkylphosphiten mit Vinylchlorid im Autoklaven bei 190°C in Gegenwart von Nickel(II)-chlorid als Katalysator erhalten werden. (Kosolapoff u. Maier, Organic Phosphorus Compounds, Bd. 7, S. 108 [1976]; Tetrahedron 26, 5529-5534 40 [1970]).

Die Hydroformylierung der Verbindungen der Formel (2) wird in an sich bekannter Weise durchgeführt. Als Katalysatoren sind übliche, Rhodium enthaltende Hydroformylierungskatalysatoren geeignet. Als Rhodium enthaltende Hydroformylierungskatalysatoren kommen feinverteiltes 45 metallisches Rhodium, Rhodiumcarbonyl, Rhodiumchlorid, Rhodiumnitrat, Rhodiumsulfat, Rhodiumoxide, fettsäure Salze von Rhodium sowie Komplexverbindungen, welche durch Umsetzen von Rhodiumsalzen oder Rhodiumcarbonylverbindungen mit Triphenylphosphin, Olefinen, Diolen oder Acetylaceton erhalten werden, in Betracht. Bevorzugt werden quadratisch planare Rhodium(I)komplexe, die im Reaktionsgemisch homogen löslich sind, wie 50 dimeres Rhodiumcarbonylchlorid, dimeres Cyclooctadien-1,5-yl-rhodiumchlorid oder Rhodiumcarbonylacetylacetonat.

Ebenfalls eingesetzt werden können Katalysatoren vom Typ $(\text{PR}_3)_n\text{RhX}(\text{CO})$ oder $(\text{PR}_3)_n\text{HRh}(\text{CO})$, wobei PR_3 bevorzugt Triarylphosphin, insbesondere Triphenylphosphin, n eine Zahl zwischen 0,25 und 30 und X Chlorid, 60 Bromid oder Jodid bedeuten, beispielsweise Tris-(triphenylphosphin)-rhodiumcarbonylchlorid und Hydrocarbonyltris-(triphenylphosphin)-rhodium (I).

Zur Hydroformylierung kann man vorgebildete Rhodiumcarbonylkomplexe einsetzen; ebenso kann der Rhodiumcarbonylkomplex auch in situ unter den Reaktionsbedingungen aus z.B. Rhodiumhalogeniden, -oxiden, -chelaten oder fettsäuren Salzen des Rhodiums gebildet werden.

Die in Form des Hydroformylierungskatalysators eingesetzte Rhodiummenge beträgt in der Regel 0,001 bis 5000 ppm, bezogen auf Vinylphosphonsäureester der Formel (2). Besonders bewährt haben sich Mengen von 0,5 bis 500 ppm.

Kohlenmonoxid und Wasserstoff werden im allgemeinen im Volumenverhältnis 1:4 bis 4:1, insbesondere 1:2 bis 2:1, eingesetzt. Zweckmäßigerweise verwendet man das Gasgemisch aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff in mindestens stöchiometrischen Mengen, vorteilhafterweise im Überschuss, bezogen auf die eingesetzten Ausgangsstoffe der Formel (2), z.B. in bis zu 100fachen molaren Mengen.

Die Umsetzung wird bei Temperaturen von 50 bis 180°C durchgeführt. Besonders bewährt haben sich Temperaturen von 60 bis 130°C. Die Drücke betragen 20 bis 1500 bar. Besonders günstig sind Drücke im Bereich von 100 bis 700 bar.

Die Hydroformylierung kann kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden.

Zweckmäßigerweise führt man die Hydroformylierung in Gegenwart eines inerten organischen Lösungsmittels aus. In Betracht kommen z.B. aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Pentan, Hexan, Petroläther; cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan, Methylcyclohexan, Cyclooctan; aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol, Xylole; aliphatische Alkanole, wie Methanol, Äthanol, Butanole; oder Äther, wie Tetrahydrofuran, 1,3-Dioxan; oder Gemische dieser Lösungsmittel. Besonders geeignete Lösungsmittel sind Toluol oder Hexan. Man verwendet das Lösungsmittel im allgemeinen in solchen Mengen, dass 10- bis 80gewichtsprozentige Lösungen des Ausgangsstoffes entstehen.

Die Umsetzung kann auch ohne Zusatz von Lösungsmitteln durchgeführt werden. In diesem Fall dienen die als Ausgangsstoff verwendeten Verbindungen und deren Hydroformylierungsprodukte als Lösungsmittel.

Man stellt die α -Formyläthan-phosphonsäureester vorteil-

haft so her, dass man die Ausgangsverbindung der Formel (2) in einem Hochdruckreaktionsgefäß zusammen mit dem Katalysator vorlegt und die Umsetzung mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff mit oder ohne Lösungsmittel unter den oben genannten Bedingungen durchführt. In entsprechenden Vorrichtungen lässt sich die Reaktion ohne Schwierigkeiten auch kontinuierlich gestalten. Nach dem Abkühlen und Entspannen werden die Hydroformylierungsprodukte durch fraktionierte Destillation isoliert.

Die Herstellung der Verbindungen der Formel (1) wird anhand der folgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1

In einem Magnethubrührautoklaven von 1 Liter Inhalt werden 113 g Vinylphosphonsäuredimethylester und 100 ppm Rhodium als dimeres Cyclooctadien-1,5-yl-rhodiumchlorid in 600 ml Toluol als Lösungsmittel auf 80°C erwärmt und unter einem Druck von 600 bar mit einem Gemisch von Kohlenmonoxid und Wasserstoff im Verhältnis 1:1 umgesetzt. Durch Nachpressen des Gasgemisches wird der Druck 12 Stunden aufrechterhalten. Danach lässt man unter Druck erkalten und entspannt den Autoklaven. Das Reaktionsgemisch wird durch Destillation aufgearbeitet. Man erhält 91 g α -Formyläthanphosphonsäuredimethylester; Kp 86-90°C/0,1 Torr.

Beispiel 2

Analog Beispiel 1 erhält man aus 228 g Vinylphosphonsäurediäthylester 191 g α -Formyläthanphosphonsäurediäthylester; Kp 113°C/11 Torr.

Beispiel 3

Analog Beispiel 1 erhält man aus 89 g Vinylphosphonsäurediisopropylester 28 g α -Formyläthanphosphonsäurediisopropylester; Kp 130°C/20 Torr.