СОЮЗ СОВЕТСКИХ СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ РЕСПУБЛИК

(19) SU (11) 1141069 A

4(51) C 01 B 25/10; C 08 G 79/02

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(21) 3621311/23-05
(22) 08.07.83
(46) 23.02.85 Бюл.№ 7
(72) М.Пётцш (ГДР), Г.И.Митропольская и В.В.Киреев
(71) Московский ордена Трудового Красного Знамени институт тонкой химической технологии им. М.В.Ломоносова
(53) 661.638(088.8)
(56) 1. Сулковски В. Синтез и исследование олигомерных хлорфосфазенов. Диссертация. М., МХТИ им. Д.И.Менделеева, 1976, ч.2.

2. Авторское свидетельство СССР № 761524, кл. С 08 G 79/02, опублик.1980.

3. Авторское свидетельство СССР по заявке № 3425789/23-05, кл. С 08 G 79/02, 1982 (прототип).

(54)(57) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЦИКЛИЧЕСКИХ ДИХЛОРФОСФАЗЕНОВ $(NPCl_2)_{4-7}$ нагреванием тримера дихлорфосфазена в предварительно отвакуумированной системе в присутствии катализатора, о т л и ч а ю щ и й с я тем, что, с целью увеличения выхода циклических дихлорфосфазенов и упрощения процесса, реакцию проводят в среде органического растворителя при 180-225°С в течение 25-35 ч, а в качестве катализатора используют пиридин в количестве 50-100 мол.% в расчете на исходный тример.

(19) SU (11) 1141069 A

Изобретение относится к химии фосфоразотистых соединений, конкретно к циклическим хлорфосфазенам $(NPCl_2)_{4-7}$, и может быть использовано при получении смазочных масел, комплексообразователей, модификаторов, полимеров органической природы.

Известен способ получения циклических хлорфосфазенов формулы $(NPCl_2)_{4-7}$ аммонолизом пятихлористого фосфора [1].

Однако выход циклических хлорфосфазенов невысок - не более 30%. Кроме того, использование пятихлористого фосфора осложнено его высокой токсичностью, процесс длительный (70 ч) и многостадийный.

Известен способ получения циклических хлорфосфазенов $(NPCl_2)_{5-7}$ с выходом 30-35% реакций перегруппировки циклов при термической полимеризации смеси тримера дихлорциклофосфазенов и высших циклических хлорфосфазенов $(NPCl_2)_{5-7}$ массовое соотношение соответственно 10-95: :5-10) при 230-250° в течение 3-9 ч [2].

К недостаткам этого способа следует отнести невысокий выход циклических хлорфосфазенов и сложность процесса их выделения в связи с параллельным образованием полидихлорфосфазена. Кроме того, трудно проконтролировать момент максимального образования циклических хлорфосфазенов, так как образовавшиеся циклические хлорфосфазены (также как и тример дихлорциклофосфазенов) вступают далее в реакцию полимеризации. Фактически окончание реакции в связи с невоспроизводимостью времени процесса контролируют косвенно по степени конверсии тримера дихлорциклофосфазена в полимер, что неудобно в связи с отсутствием метода определения невысоких степеней конверсии.

Наиболее близким к предлагаемому по технической сущности и достигаемому результату является способ получения циклических хлорфосфазенов $(NPCl_2)_{4-7}$ нагреванием тримера дихлорфосфазена при 230-250°С в вакууме в течение 10-32 ч в присутствии в качестве катализатора тетрафенил олова в количестве 50-100 100 ммоль/моль тримера [3].

К недостаткам следует отнести невысокий выход циклических дихлорфосфазенов (40-45%), а также сложность их выделения и контроля процесса в связи с наличием двух параллельных реакций: перегруппировки циклов и полимеризации, причем образовавшиеся циклические хлорфосфазены могут также полимеризоваться. Фактически окончание реакции определяют по загустеванию массы, время процесса часто не воспроизводится. Кроме того, необходимы дополнительные стадии по разделению двух продуктов и очистке циклических хлорфосфазенов от следов полимера.

Цель изобретения - увеличение выхода циклических дихлорфосфазенов и и упрощение процесса.

Поставленная цель достигается тем, что согласно способу получения циклических дихлорфосфазенов $(NPCl_2)_{4-7}$ нагреванием тримера дихлорфосфазена в предварительно отвакуумированной системе в присутствии катализатора, реакцию проводят в среде органического растворителя при 180-225°С в течение 25-35 ч, а в качестве катализатора используют пиридин в количестве 50-100 мол.% в расчете на исходный пример.

При этом с выходом 48-65% образуются циклические хлорфосфазены $(NPCl_2)_{4-7}$ без сопутствующего образования полидихлорфосфазена. Остальные 35-40% составляет непрореагировавший тример дихлорциклофосфазена, который можно использовать повторно. Процесс легко контролируется по времени, так как представляет собой единый процесс перегруппировки циклов без сопутствующего процесса полимеризации, исключается возможность снижения выхода целевого продукта за счет перехода циклических фосфазенов в полидихлорфосфазен, а также необходимость в дополнительных стадиях по отделению полимера и очистке целевого продукта.

Температурный интервал процесса обусловлен тем, что при температуре ниже 180° уменьшается выход целевого продукта, а нагревание выше 225° нецелесообразно, так как не ведет к повышению выхода циклических дихлорфосфазенов.

Концентрационный интервал пиридина обусловлен тем, что при концентрации менее 50 мол.% снижается выход целевого продукта, а увеличение концентрации более 100 мол.% нецеле-

сообразно, так как не оказывает положительного воздействия на выход продукта.

Продолжительность нагревания обусловлена тем, что при продолжительности менее 25 ч снижается выход целевого продукта, а увеличение продолжительности более 35 ч нецелесообразно, так как не влечет за собой увеличения выхода. В качестве растворителя используют бензол или хлорбензол, использование легколетучих растворителей, таких как гексан, четыреххлористый углерод нежелательно из-за возможности создания избыточного давления в герметично закрытых емкостях.

В отсутствие растворителя при 180-225° в вакууме будет идти медленный процесс полимеризации тримера с образованием сшитого полидихлорфосфазена, являющегося отходом. В присутствии же растворителя реакция идет в сторону образования циклических хлорфосфазенов, а полимер при этом вообще не образуется.

Минимальное количество растворителя составляет 75% (что соответствует концентрации тримера в растворе 25%). Снижение количества растворителя приводит к уменьшению выхода целевого продукта. Оптимальная концентрация составляет 10-15%.

Проведение процесса в растворителе, но без вакуума не приводит к образованию циклических дихлорфосфазенов. Кроме того, операция предварительного вакуумирования необходима для предотвращения образования в системе опасного избыточного давления. Оптимальная глубина вакуума составляет 0,13-0,39 Па. Для исключения растворителя и пиридина в течение вакуумирования реакционную смесь необходимо замораживать жидким азотом (-196°С .

Оптимальными условиями, позволяющими получать циклические хлорфосфазены с выходом 60-65% являются следующие: количество пиридина 50-100 мол.%, температура процесса 200-225°, продолжительность 30-35 ч.

Технология способа состоит в следующем:

Тример дихлорциклофосфазена и 50-100 мол.% пиридина помещают в ампулы, добавляют растворитель, ампулы помещают в сосуд Дьюара с жидким азотом (-196°) и вакуумируют до достижения давления 0,13-0,39 Па, не вынимая из сосуда Дьюара. Ампулы запаивают, не отключая от вакуумной системы, и нагревают при 180-225° в течение 25-35 ч. Затем ампулы охлаждают, вскрывают и отгоняют растворитель обычной перегонкой. В остатке получают циклические дихлорфосфазены, из которых удаляют непрореагировавший тример дихлорциклофосфазена, например сублимацией в вакууме 1,33-3,99 Па при 45-70°.

Пример 1. Берут 1 г тримера дихлорциклофосфазена и 0,113 г пиридина 50 мол.%, помещают в ампулу и приливают 10 мл бензола. Ампулу помещают в сосуд Дьюара с жидким азотом и вакуумируют в течение 1 ч при 0,13 Па. Не отключая от вакуумной системы, запаивают и далее нагревают в металлическом блоке с электрообогревом и ячейками для ампул (или термошкафу) в течение 30 ч при 200°. Далее ампулу извлекают, охлаждают и вкрывают. Содержимое нескольких ампул переливают в колбу и отгоняют бензол. Непрореагировавший тример дихлорциклофосфазена сублимируют в вакууме 1,33 Па при 70° в течение 1 ч. В оставтке получают 0,60 г (выход 60%) смеси циклических хлорфосфазенов $(NPCl_2)_{4-7}$, идентификацию которых осуществляют на основании спектров ЯМР $^{31}_{-P}$ (δ =-6, -15,-17,-19 м.д. соответственно для гомологов $(NPCl_2)_{4-7}$ при рабочей частоте 80 МГц .

Остальные примеры, представленные в таблице, аналогичны по ходу операций примеру 1, отличаются условиями проведения процесса.

Пример	Концентрация пиридина, мол.%	Условия нагревания			Выход циклических хлорфосфазенов, %
		Температура, °С	Время, ч	Тип растворителя	
2	100	200	30	Бензол	65
3	75	225	35	-"-	61
4	100	180	30	-"-	49
5	100	200	35	Хлорбензол	52
6	100	200	25	-"-	48
Сравнительный					
7	45	225	35	Бензол	40
8	105	200	30	-"-	65
9	95	200	23	-"-	51
10	95	200	37	-"-	65
11	100	175	35	-"-	44
13	95	230	35	-"-	65
14	50-100 ммоль тетрафенилолова на моль тримера				
известный		230-250	10-32	-	40-45

Предлагаемый способ получения циклических дихлорфосфазенов позволяет увеличить выход ценных в практическом отношении продуктов на 20%, упрощает процесс за счет исключения параллельного образования полидихлорфосфазена, необходимости его отделения, очистки целевого продукта от следов полимера и снижения температуры нагревания.

ВНИИПИ Заказ 408/19 Тираж 462 Подписное

Филиал ППП "Патент", г.Ужгород, ул.Проектная, 4