



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 222 597 A1

4(51) C 07 F 9/38

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 07 F / 257 956 4	(22)	14.12.83	(44)	22.05.85
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71) Akademie der Wissenschaften der DDR, 1199 Berlin, Rudower Chaussee 5, DD

(72) Schülke, Ulrich, Dr. rer. nat.; Kayser, Renate, Dipl.-Päd.; Loeper, Martina, Dr. rer. nat.; Ludewig, Dörte, Dr. rer. nat., DD

(54) Verfahren zur Herstellung von Hydroxyphosphonsäuren

(57) Erfindungsbetreff ist ein neuartiges Verfahren zur Herstellung von Hydroxyphosphonsäuren, die u. a. zur Synthese von Copolymeren einsetzbar sind. Erfindungsziel ist die Vermeidung der bei der Hydroxyphosphonsäureherstellung anfallenden Neben- und Abprodukte. Erfindungsaufgabe ist die Entwicklung eines neuartigen Verfahrens, mit dem eine Umsetzung von P_4O_6 mit einer Carbonylverbindung zur Herstellung von Hydroxyphosphonsäure in technisch einfacher Weise möglich ist. Erfindungsgemäß werden P_4O_6 , H_3PO_3 und Wasser eines Molverhältnisses $P_4O_6:H_3PO_3$ zwischen 1:0 und 1:20 mit einer Carbonylverbindung R^1-CO-R^2 eines Molverhältnisses R^1-CO-R^2 :Phosphor(III)-Komponente, bezogen auf 1 Grammatom P^{III} -Phosphor, zwischen 2:1 und 1:2 bei 30 °C bis 170 °C umgesetzt. Anschließend wird das Umsetzungsgemisch mit Wasser hydrolysiert und aus dem Hydrolysat die Hydroxyphosphonsäure isoliert.

Erfinder:

Berlin, den 13.12.1983
253/5622/111

Dr. Ulrich Schülke

Dipl.-Päd. Renate Kayser

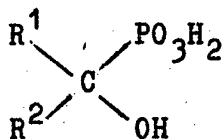
Dr. Martina Loeper

Dr. Dörte Ludewig

Verfahren zur Herstellung von Hydroxyphosphonsäuren

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein neuartiges Verfahren zur Herstellung von Hydroxyphosphonsäuren der allgemeinen Formel



in welcher R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und einen unsubstituierten oder halogensubstituierten Alkylrest mit 1 bis 12 C-Atomen, einen Aryl-, Alkaryl-, Aralkyl-, Cycloalkylrest, einen heterocyclischen Kohlenwasserstoffrest oder ein H-Atom bedeuten.

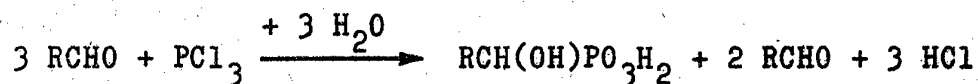
Hydroxyphosphonsäuren sind von technischem Interesse, da sie beispielsweise zur Synthese von Copolymeren und zur permanenten Flammfestausrüstung von organischen Polymeren einsetzbar sind.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Verfahren und präparative Vorschriften zur Herstellung von Hydroxyphosphonsäuren sind bereits bekannt Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Organische Phosphorverbindungen, Tl. 1, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1963 .

Nach den bekannten Verfahren werden Hydroxyphosphonsäuren durch Umsetzung von Carbonylverbindungen, insbesondere Aldehyde und Ketone, mit Phosphor(III)-chlorid oder einem aus Phosphor(III)-chlorid gewonnenen Phosphonylierungsmittel, wie z.B. Dialkylphosphit, hergestellt.

Nach Untersuchungen von W. FOSSEK, M. 7, 20 (1886) und M.I. KABACHNIK und Mitarbeiter, Izv. Akad. SSSR, 185 (1951), werden gute Ausbeuten an Hydroxyphosphonsäuren erzielt, wenn die Carbonylverbindung mit Phosphor(III)-chlorid im Molverhältnis 3:1 umgesetzt werden.



I.B. CONANT und Mitarbeiter, Am. Soc. 46, 192 (1924), fanden, daß das Molverhältnis Carbonylverbindung zu Phosphor(III)-chlorid verkleinert werden kann, wenn die Umsetzungen in Eisessig durchgeführt werden.

Der entscheidende Nachteil dieser Darstellungsweisen, auch bei molaren Einsätzen von Carbonylverbindung zu Phosphor(III)-chlorid, liegt im Zwangsanfall von verunreinigter verdünnter Salzsäure, die erhebliche Korrosionsprobleme und Mehrkosten für die umweltfreundliche Beseitigung verursacht.

Ziel der Erfindung

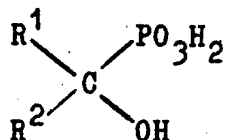
Ziel der Erfindung ist es, die bei der Herstellung von Hydroxyphosphonsäuren anfallenden Neben- und bzw. oder Abprodukte, insbesondere von verunreinigter verdünnter Salzsäure, zu vermeiden.

Die technische Aufgabe, die durch die Erfindung gelöst wird

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein neuartiges Verfahren zu entwickeln, mit dem eine Umsetzung von Phosphor(III)-oxid mit einer Carbonylverbindung zur Herstellung von Hydroxyphosphonsäuren in technisch einfacher Weise möglich ist.

Merkmale der Erfindung

Es wurde ein Verfahren zur Herstellung von Hydroxyphosphonsäuren der allgemeinen Formel



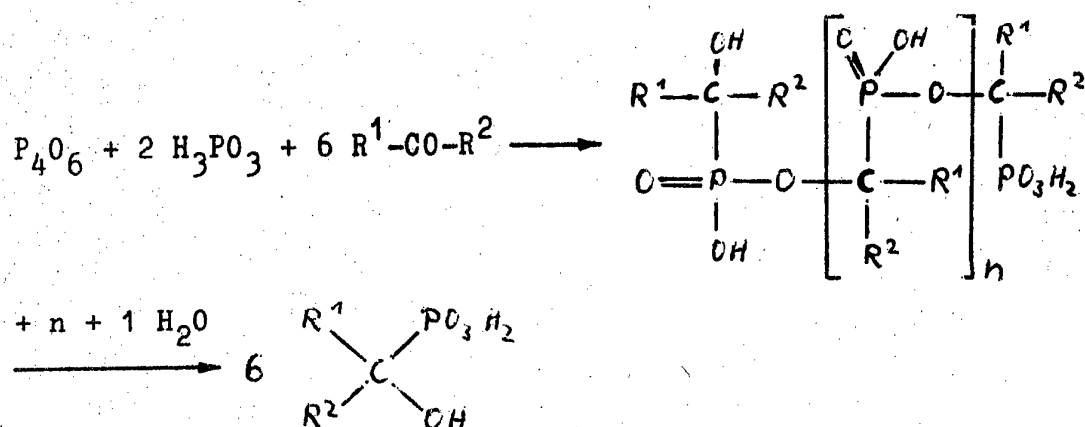
in welcher R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und einen unsubstituierten oder halogensubstituierten Alkylrest mit 1 bis 12 C-Atomen, einen Aryl-, Alkaryl-, Aralkyl-, Cycloalkylrest, einen heterocyclischen Kohlenwasserstoffrest oder ein H-Atom bedeuten, gefunden. Dies neuartige Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man

- a) Phosphor(III)-oxid oder Phosphor(III)-oxid (P_4O_6), phosphorige Säure (H_3PO_3) und bzw. oder Wasser eines Molverhältnisses $\text{P}_4\text{O}_6:\text{H}_3\text{PO}_3$ zwischen 1:0 und 1:20, vorzugsweise zwischen 1:0 und 1:8, mit einer Carbonylverbindung der allgemeinen Formel $\text{R}^1\text{-CO-R}^2$, in welcher R^1 und R^2 die oben genannte Bedeutung haben, eines Molverhältnisses $\text{R}^1\text{-CO-R}^2\text{:Phosphor(III)-Komponente}$, bezogen auf 1 Grammatom P^{III} -Phosphor, zwischen 2:1 und 1:2, vorzugsweise 1:1, gegebenenfalls unter Verwendung eines gegenüber Phosphor(III)-oxid inerten organischen Lösungsmittels, vorzugsweise Dioxan, bei einer Temperatur zwischen 30°C und 170°C , vorzugsweise unter 100°C , umgesetzt,
- b) anschließend das Umsetzungsgemisch mit Wasser oder Wasserdampf, gegebenenfalls unter Zusatz von Salzsäure, hydrolysiert und
- c) aus dem Hydrolysat die Hydroxyphosphonsäure in an sich bekannter Weise isoliert.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren primär anfallenden Umsetzungsprodukte enthalten neben den gewünschten Hydroxy-

phosphonsäuren über POP- und POC-Bindungen kondensierte Hydroxyphosphonsäuren. Durch die Hydrolyse werden die kondensierten Hydroxyphosphonsäuren zu den monomeren abgebaut.

Die folgende Bruttogleichung veranschaulicht die Umsetzung einer Carbonylverbindung R^1-CO-R^2 mit Phosphor(III)-oxid und phosphoriger Säure im bevorzugten molaren Bereich, wobei R^1 und R^2 die genannte Bedeutung haben:



Ausführungsbeispiele

Die Erfindung wird durch folgende Ausführungsbeispiele noch näher erläutert, wobei die Erfindung aber nicht auf diese Beispiele beschränkt ist.

Beispiel 1 Hydroxymethanphosphonsäure

In einem Dreihalskolben ausgerüstet mit Rührer, Rückflußkühler, Tropftrichter und Thermometer werden 100 ml Dioxan und 65,6 g (0,8 Mol) phosphorige Säure vorgelegt und unter Rühren und Kühlen ($< 25^\circ C$) 22 g (0,1 Mol) Phosphor(III)-oxid zugetropft. Nach 1stündigem Rühren bei Zimmertemperatur werden 36,0 g (1,2 Mol) Paraformaldehyd zugegeben und das Reaktionsgemisch 2-3 Stunden bei $80^\circ C$ erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel abgetrennt und das Reaktionsprodukt mit 150 ml Wasser und 20 ml konzentrierte Salzsäure in einem verschlossenen Gefäß bei $90^\circ C$ 24 h hydrolysiert.

Die eingeeengte sirupöse Lösung kristallisiert spontan oder nach Animpfen mit Hydroxy-methan-phosphonsäure-Kristallen.

Ausbeute: 114 g, 92 %

Nach ^{31}P -NMR-Untersuchungen ist die auskristallisierte Hydroxy-methan-phosphonsäure rein.

Beispiel 2 1-Hydroxy-ethan-1-phosphonsäure

Die Herstellung erfolgte analog Beispiel 1 durch Umsetzen von 16,4 g (0,2 Mol) H_3PO_3 , 22 g (0,1 Mol) P_4O_6 und 26,4 g (0,2 Mol) Paraldehyd in 50 ml Dioxan. Nach Hydrolyse und Abtrennen von Aldehydharzen kristallisierten bei Zusatz von Impfkristallen aus der eingedampften Lösung 68,2 g farblose 1-Hydroxy-ethan-1-phosphonsäure.

Ausbeute: 90,2 %

Nach ^{31}P -NMR-Untersuchungen ist die Säure frei von phosphoriger Säure.

Beispiel 3 1-Hydroxy-2-methyl-propan-1-phosphonsäure

Die Umsetzung von 16,4 g (0,2 Mol) H_3PO_3 , 22 g (0,1 Mol) P_4O_6 und 43,2 g (0,6 Mol) Isobutyraldehyd sowie die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes erfolgten analog Beispiel 1.

Die ^{31}P -NMR-Untersuchung ergab, daß 1-Hydroxy-2-methyl-propan-1-phosphonsäure in einer Ausbeute von 93 % gebildet wird.

Beispiel 4 Fur-2-yl-hydroxy-methan-phosphonsäure

16,4 g (0,2 Mol) H_3PO_3 und 22 g (0,1 Mol) P_4O_6 werden mit 57,6 g (0,6 Mol) Furfural analog Beispiel 1 umgesetzt und das braunschwarz gefärbte Umsetzungsprodukt eigensauer hydrolysiert. Nach Abtrennen der Aldehydharze und Einengen der wässrigen Lösung werden 88 g Fur-2-yl-hydroxy-methan-phosphonsäure erhalten.

Ausbeute: 92 %

Beispiel 5 2,2,2-Trichlor-1-hydroxy-ethanphosphonsäure

65,5 g (0,8 Mol) H_3PO_3 und 22 g (0,1 Mol) P_4O_6 werden mit 176,9 g (1,2 Mol) Chloral analog Beispiel 1 umgesetzt und das Umsetzungsprodukt mit Essigsäure und Wasser bei 25°C hydrolysiert. Nach ^{31}P -NMR-Untersuchungen enthalten die Hydrolysate 75 bis 85 % 2,2,2-Trichlor-1-hydroxy-ethanphosphonsäure.

Beispiel 6 1-Hydroxy-benzylphosphonsäure

in einem Mehrhalskolben mit Rührer, Rückflußkühler, Tropftrichter und Innenthermometer werden 85 g (0,8 Mol) Benzaldehyd in ca. 100 ml Dioxan vorgelegt und unter Rühren und Kühlen im Temperaturbereich von 25-35°C 44 g (0,2 Mol) Phosphor(III)-oxid zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 60 Minuten bei dieser Temperatur gehalten, anschließend wird 180 Minuten bei 80-90°C nachbehandelt. Nach Entfernen des Dioxans im Vakuum am Rotationsverdampfer wird das viskose Reaktionsprodukt mit Wasser unter Zusatz von Salzsäure, ca. 20 Std. bei 90-100°C hydrolysiert. Nach Einengen des Hydrolysates liegt ein viskoses, schwach gelb gefärbtes Öl vor, daß spontan oder nach Animpfen vollständig durchkristallisiert und nach ^{31}P -NMR-Messungen zu > 96 % aus 1-Hydroxy-benzylphosphonsäure besteht.

Beispiel 7 2-Hydroxy-propan-2-phosphonsäure

In einem Reaktionsgefäß, versehen mit Rührer, Tropftrichter und Thermometer, werden zu einer Lösung von 24 g (0,4 Mol) Essigsäure in 50 ml 1,4-Dioxan unter Rühren und Kühlen (25°C) innerhalb von 45 Minuten 22 g (0,1 Mol) P_4O_6 getropft. Nach kurzem Nachrühren werden zu dieser Lösung bei $T < 30^\circ\text{C}$ 23,2 g (0,4 Mol) Aceton getropft und das Reaktionsgemisch weitere 4 Stunden bei 40°C gerührt. Das farblose Reaktionsgemisch wird bei 90°C 12 Stunden hydrolysiert und die flüchtigen Bestandteile im Vakuum am Rotationsverdampfer abgezogen. Die zurückbleibende viskose Flüssigkeit kristallisiert beim Stehen vollständig durch. Das Kristallisat enthält laut ^{31}P -NMR-Spektrum bezogen auf einge-

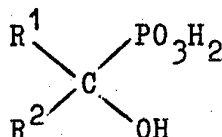
setzten Phosphor neben 10 % phosphoriger Säure und 25 % Propen-2-phosphonsäure, 65 % 2-Hydroxy-propan-2-phosphonsäure.

Beispiel 8 1 Phenyl-1-hydroxy-ethan-1-phosphonsäure

24 g (0,4 Mol) Essigsäure, 22 g P_4O_6 (0,1 Mol) und 48 g (0,4 Mol) Acetophenon werden analog Beispiel 7 zusammengegeben und das Reaktionsgemisch 3 Stunden bei 25°C gerührt. Anschließend wird schonend auf Eis hydrolysiert. Das Hydrolysat enthält laut ^{31}P -NMR-Spektrum neben 23 % 1 Phenyl-vinyl-1-phosphonsäure 77 % 1-Phenyl-1-hydroxy-ethan-1-phosphonsäure.

Erfindungsanspruch:

Verfahren zur Herstellung von Hydroxyphosphonsäuren der allgemeinen Formel



in welcher R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und einen unsubstituierten oder halogensubstituierten Alkylrest mit 1 bis 12 C-Atomen, einen Aryl-, Alkaryl-, Aralkyl-, Cycloalkylrest, einen heterocyclischen Kohlenwasserstoffrest oder ein H-Atom bedeuten, gekennzeichnet dadurch, daß man

a) Phosphor(III)-oxid oder

Phosphor(III)-oxid (P_4O_6), phosphorige Säure (H_3PO_3) und bzw. oder Wasser eines Molverhältnisses $\text{P}_4\text{O}_6:\text{H}_3\text{PO}_3$ zwischen 1:0 und 1:20, vorzugsweise zwischen 1:0 und 1:8, mit einer Carbonylverbindung der allgemeinen Formel $\text{R}^1\text{-CO-R}^2$, in welcher R^1 und R^2 die oben genannte Bedeutung haben, eines Molverhältnisses $\text{R}^1\text{-CO-R}^2$: Phosphor(III)-Komponente, bezogen auf 1 Grammatom P^{III} -phosphor, zwischen 2:1 und 1:2, vorzugsweise 1:1, gegebenenfalls unter Verwendung eines gegenüber Phosphor(III)-oxid inerten organischen Lösungsmittels, vorzugsweise Dioxan, bei einer Temperatur zwischen 30°C und 170°C , vorzugsweise unter 100°C umsetzt,

b) anschließend das Umsetzungsgemisch mit Wasser oder Wasserdampf, gegebenenfalls unter Zusatz von Salzsäure, hydrolysiert und

c) aus dem Hydrolysat die Hydroxyphosphonsäure in an sich bekannter Weise isoliert.