



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 41343

Kl. 12 o, 5/04

VEB Farbenfabrik, Wolfen

Wolfen, Niemiecka Republika Demokratyczna

Sposób wytwarzania trójalkilofosforynów

Patent trwa od dnia 21 marca 1957 r.

Pierwszeństwo: 12 października 1956 r. (Niemiecka Republika Demokratyczna).

Reakcja alkoholi alifatycznych o krótkim łańcuchu z tróchlorkiem fosforu, w wyniku której otrzymuje się trójalkilofosforyny wymaga stosowania środków wiążących kwasy, ponieważ powstający w czasie reakcji chlorowódor, jeśli nie zostanie związany, odszczepia z powstałych trójalkilofosforynów grupy alkilowe w postaci chlorków alkilowych. Jako środki wiążące kwasy stosuje się alkoholany metali alkalicznych, na przykład alkoholany sodowy, albo trzeciorzędowe aminy, na przykład pirydynę lub dwumetyloanilinę. Niedogodność użycia alkoholanych metali alkalicznych polega na tym, że dobrą wydajność trójalkilofosforynów można osiągnąć tylko przy zastosowaniu alkoholanych, wolnych albo prawie wolnych od alkoholu, a te są stosunkowo trudne technicznie do wytwarzania i drogie. Chlorowódorki najbardziej dostępnych trzeciorzędowych amin, jak pirydyna i dwumetyloanilina, są hygroskopijne. Przy ich stosowaniu jako środków wiążących kwasy w reakcji

alkoholi z tróchlorkiem fosforu powstaje obawa, że zostanie przyciągnięta woda i pewna część wytworzonego trójalkilofosforynu ulegnie zmydleniu. Ma to szczególne znaczenie przy wytwarzaniu trójmetylofosforynu. Poza tym trudno jest wydzielić hygroskopijne chlorowódorki z cieczy reakcyjnej, ponieważ przyciągają one na filtry wodę i przez to wpływają ujemnie na szybkość filtracji. Dlatego próbowano stosować, jako środki wiążące kwasy, takie trzeciorzędowe aminy, których chlorowódorki nie są hygroskopijne, jak na przykład dwumetyloanilinę.

Stwierdzono, że wymienione trudności można usunąć w sposób o wiele prostszy, a mianowicie prowadząc reakcję w obecności aniliny lub innej aromatycznej aminy pierwszorzędowej w obojętnym środku rozcieńczającym. Można na przykład stosować również toluidyny lub chlo-roaniliny.

Szczególnie nadająca się do tych celów anilina wyróżnia się od trzeciorzędowych zasad niską

ceną i łatwością regeneracji. Jej chlorowodorek jest praktycznie nierozpuszczalny w środkach rozcieńczających stosowanych do wytwarzania trójalkilofosforinów, jak na przykład w benzenie, chlorobenzenie, oleju parafinowym, uwodornionej mieszaninie węglowodorów z syntezy Fischer — Tropsha o granicach wrzenia 180—230°C, i dlatego bez trudności daje się wydzielić z mieszaniny reakcyjnej. Również nie jest on (chlorowodorek aniliny) higroskopijny i stosowanie go jako środka wiążącego kwas przy wytwarzaniu trójalkilofosforinów prowadzi do bardzo dobrych wydajności. Fakt, że pierwszorzędowe aminy można korzystnie stosować jako środki wiążące kwasy w reakcji alkoholi z trójchlorkiem fosforu jest nieoczekiwany, gdyż należałoby się spodziewać reakcji ubocznych.

Przykład I. Do mieszaniny 335 części wagowych metanolu, 930 części wagowych aniliny i 1500 części wagowych trójchlorobenzenu w temperaturze 20–30°C, przy stałym mieszanii i chłodzeniu, wkrapla się w ciągu 2 1/2 godziny 453 części wagowych trójchlorku fosforu. Po dalszym 2 godzinnym mieszanii wydzielony chlorowodorek aniliny odsącza się i z przesączu w kolumnie frakcyjnej pod ciśnieniem 80 mm Hg oddestylowuje się utworzony trójmetylofosforin.

Wydajność wynosi 285 części wagowych trójmetylofosforinu o granicach wrzenia 55–60°C pod ciśnieniem 80 mm Hg. Jego gęstość wynosi 1,050 w temperaturze 20°C.

Znajdujący się w pozostałości podestylacyjnej trójchlorobenzen po przemyciu wodą lub roztworem sody i po wysuszeniu może być ponownie użyty, a dodaną anilinę w znany sposób uzyskuje się z powrotem z odsączonego chlorowodoru aniliny.

Przykład II. Do mieszaniny 335 części wagowych metanolu, 930 części wagowych aniliny i 1750 części wagowych oleju parafinowego, podczas stałego chłodzenia i bardzo dobrego mieszanii, w temperaturze 15°C, w ciągu 90 minut

wkrapla się 453 części wagowych trójchlorku fosforu. Dalej postępuje się jak w przykładzie I. Wydajność wynosi 275 części wagowych trójmetylofosforinu o podanych granicach wrzenia i gęstości.

Przykład III. Do mieszaniny 480 części wagowych 98,8%-owego alkoholu etylowego, 930 części wagowych aniliny i 1200 części wagowych benzenu wkrapla się w temperaturze 15–18°C, w ciągu 2 godzin, 453 części wagowych trójchlorku fosforu. Po dalszym 2 godzinnym mieszanii wydzielony chlorowodorek aniliny odsącza się i następnie z przesączu oddestylowuje benzen przy użyciu kolumny, pod ciśnieniem atmosferycznym. Benzen zawraca się do następnej szarży. Z pozostałości oddestylowuje się przy użyciu kolumny trójetylofosforin pod ciśnieniem 10 mm Hg w temperaturze wrzenia 45°C. Wydajność wynosi 425 części wagowych trójetylofosforinu o gęstości 0,951 w temperaturze 20°C.

Przykład IV. Do mieszaniny 480 części wagowych 98,8%-owego alkoholu etylowego, 930 części wagowych aniliny i 1200 części wagowych uwodornionej mieszaniny węglowodorów, pochodzących z syntezy Fischer — Tropsha o granicach wrzenia 180–230°C, wkrapla się, podczas energicznego mieszanii, w ciągu 2 godzin, w temperaturze około 15°C, 453 części wagowych trójchlorku fosforu. Dalsza przeróbka następuje jak opisano w przykładzie II. Otrzymuje się 400 części wagowych trójetylofosforinu.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania trójalkilofosforinów z trójchlorku fosforu i alkoholi, znamieny tym, że reakcję prowadzi się w obecności aniliny lub innej aromatycznej pierwszorzędowej aminy i obojętnego środka rozcieńczającego.

VEB Farbenfabrik Wolfen

Zastępca: Kolegium Rzeczników Patentowych