

①⑫

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

②① Anmeldenummer: **78100145.8**

⑤① Int. Cl.<sup>2</sup>: **C 07 F 9/54//C 07 C 175/00**

②② Anmeldetag: **13.06.78**

③① Priorität: **18.06.77 DE 2727384**  
**02.07.77 DE 2729974**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**10.01.79 Patentblatt 79/1**

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:  
**BE CH DE FR GB NL**

⑦① Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft,**  
**Carl-Bosch-Strasse 38,**  
**D-6700 Ludwigshafen (DE)**

⑦② Erfinder: **Schulz, Bernhard, Dr.,**  
**Kurpfalzring 38,**  
**D-6830 Schwetzingen (DE)**

⑦② Erfinder: **Grafen, Paul, Dr.,**  
**Suedtiroler Ring 18-20,**  
**D-6719 Weisenheim (DE)**

⑦② Erfinder: **Scholz, Hans-Ulrich, Dr.,**  
**Zeiss-Strasse 2,**  
**D-6840 Lampertheim (DE)**

⑦② Erfinder: **Grassner, Hans, Dr.,**  
**Wielandtstrasse 4a,**  
**D-6900 Heidelberg (DE)**

⑦② Erfinder: **Reif, Werner, Dr.,**  
**Pierstrasse 5,**  
**D-6710 Frankenthal (DE)**

⑤④ Verfahren zur Herstellung von wässrigen Lösungen bzw. feinteiligen wässrigen Dispersionen von Polyenyltriarylphosphoniumsalzen.

⑤⑦ Verfahren zur Herstellung von wässrigen Lösungen von Polyenyltriarylphosphoniumsalzen aus Lösungen der entsprechenden Polyenyltriarylphosphoniumsalze in organischen Lösungsmitteln durch Abtreiben der Lösungsmittel mit Wasserdampf, wobei man einen Teil des Wasserdampfs kondensieren läßt. Einige der genannten Triarylphosphoniumsalze eignen sich unmittelbar als Schädlingsbekämpfungsmittel, andere dienen als Zwischenprodukte für organische Synthesen, insbesondere auf dem Carotinoidgebiet.

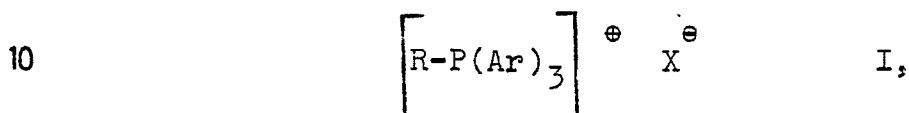
**EP 0 000 140 A1**

BASF Aktiengesellschaft

O.Z. 0050/032644/670

Verfahren zur Herstellung von wäßrigen Lösungen bzw. feinteiligen wäßrigen Dispersionen von Polyenyltriarylphosphoniumsalzen

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von wäßrigen Lösungen bzw. wäßrigen feinteiligen Dispersionen von Polyenyltriarylphosphoniumsalzen der allgemeinen Formel I



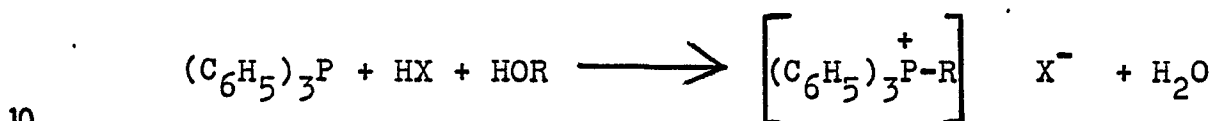
- in der R für einen aliphatischen, cycloaliphatisch-aliphatischen oder aromatisch-aliphatischen Polyenylrest mit 5 bis 20 C-Atomen steht, X das Anionäquivalent einer starken  
15 Säure bezeichnet und Ar einen Arylrest, insbesondere den Phenylrest bedeutet.

- Einige der Verbindungen I (z.B. I mit R =  $\beta$ -Jonylidenäthyl) eignen sich unmittelbar als Schädlingsbekämpfungsmittel,  
20 z.B. zur Bekämpfung von Wasserschnecken, andere dienen als Zwischenprodukte für organische Synthesen, insbesondere auf dem Carotinoidgebiet (vgl. u.a. die DT-PS. 1 203 264 und 1 046 046). Sowohl für die unmittelbare Verwendung als auch für die Verwendung für weitere Synthesen, wie z.B. für die  
25 Herstellung von symmetrischen Carotinoiden gemäß der

Rr/ro

DT-OS 2 505 869, empfehlen sich häufig wäßrige Lösungen bzw. wäßrige, feinteilige Dispersionen der Verbindungen I.

- Nach Houben-Weyl, "Methoden der Organischen Chemie",  
5 Band XII/1, Seiten 90 ff, erhält man Phosphoniumsalze aus Triphenylphosphin, einer Säure und einem Alkohol gemäß der Reaktionsgleichung



- Als Lösungsmittel für diese Umsetzung sind niedere aliphatische Alkohole, niedere Carbonsäuren, wie HCOOH oder CH<sub>3</sub>COOH, Aceton, oder die üblichen wasserunlöslichen Lösungsmittel wie Benzol, Toluol, Tetrahydrofuran, Acetonitril,  
15 tril, Methylenchlorid, Chloroform, Diäthyläther, Dioxan und Ester, wie Methyl- und Diäthylacetat bekannt, d.h. es fallen bei den üblichen Herstellungsmethoden Lösungen von I in den genannten Lösungsmitteln an. Eine direkte Umsetzung von Triphenylphosphin mit einer Säure und einem  
20 Polyenalkohol in Wasser zwecks Herstellung einer wäßrigen Lösung von Polyenyltriphenylphosphoniumsalzen (I) erscheint aussichtslos, da einerseits weder das Triphenylphosphin noch der Polyenalkohol in Wasser löslich sind, andererseits mit einer großen Hydrolyseempfindlichkeit von I bei höheren  
25 Temperaturen zu rechnen ist und man annehmen kann, daß das Vorhandensein größerer Mengen eines der bei der gewünschten Reaktion sich bildenden Produkte, das Reaktionsgleichgewicht ungünstig beeinflusst.
- 30 Nach dem bekannten Verfahren erhält man die besten Ausbeuten an I bei Verwendung von niederen Alkoholen, wie Äthanol, Isopropanol, Isobutanol, n-Propanol, n-Butanol und insbesondere Methanol als Lösungsmittel. So werden als Ausgangslösungen für die Herstellung wäßriger I-Lösungen bevorzugt  
35 Lösungen von I in den genannten niederen Alkoholen, insbe-

sondere methanolische I-Lösungen eingesetzt werden. Aber auch die Überführung von Lösungen von I in einem der anderen oben genannten Lösungsmittel in wäßrige I-Lösungen ist von Interesse. Die Herstellung möglichst lösungsmittelfreier, wäßriger I-Lösungen aus den entsprechenden Lösungen in organischen Lösungsmitteln durch restloses destillatives Entfernen des Lösungsmittels und Aufnahme von I in Wasser ist wegen hierbei unvermeidlichen örtlichen Überhitzungen und der großen thermischen Empfindlichkeit der Verbindungen I (s.l.c. S. 105) mit großen Ausbeuteverlusten verbunden und daher technisch kaum realisierbar. Versetzt man die Lösungen von I in organischen Lösungsmitteln zuerst mit Wasser und versucht das Lösungsmittel danach abzudestillieren, so beginnen die Lösungen im allgemeinen so heftig zu schäumen, daß eine reguläre Destillation nicht mehr möglich ist. Auch die Verwendung von Lösungsmitteln, in denen I weniger gut löslich ist, anschließendes Auskristallisierenlassen von I aus dem Solvens und Aufnahme von I in Wasser erscheint wegen des hohen Aufwandes an Zeit und Apparaten sowie durch die bei Kristallisationsverfahren unvermeidlichen Ausbeuteverluste nicht sehr attraktiv. Andererseits kann man die Umsetzung auch nicht ohne Lösungsmittel ausführen, da sonst (insbesondere bei Verwendung von Schwefelsäure als Protonendonator) Zersetzungen des Alkohols oder Oxidation des Phosphins zum entsprechenden Phosphinoxid auftreten.

Es war daher die Aufgabe der Erfindung, auf möglichst einfache und wirtschaftliche Weise wäßrige Lösungen bzw. feinteilige, wäßrige Dispersionen von I herzustellen.

Es wurde nun überraschenderweise ein sehr vorteilhaftes Verfahren zur Überführung etwa 10- bis 70-gewichtsprozentiger Lösungen von Polyenyltriarylphosphoniumsalzen der allgemeinen Formel I



in der R für einen aliphatischen, cycloaliphatisch-aliphatischen oder aromatisch-aliphatischen Polyenylrest mit 5 bis 20 C-Atomen steht, X das Anionäquivalent einer starken Säure bezeichnet und Ar einen Arylrest, insbesondere den Phenylrest bedeutet, in einem organischen Lösungsmittel in 10- bis 70-gewichtsprozentige, weitgehend lösungsmittelfreie, wäßrige Lösungen bzw. feinteilige Dispersionen, gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man das Lösungsmittel sowie sonstige von der Synthese von I herstammenden, wasser-dampf-flüchtigen Verbindungen aus der auf 30 bis 120°C gehaltenen Lösung mit Wasserdampf abtreibt, wobei man einen Teil des Wasserdampfes zur Erzeugung der wäßrigen Lösungen kondensieren läßt. Beim Abkühlen unter Rühren bilden sich aus diesen homogenen, viskosen I-Lösungen feinteilige Dispersionen.

Es wurde weiterhin überraschend gefunden, daß dieses Verfahren besonders gut kontinuierlich durchzuführen ist, indem man die organische Lösung von I von oben kontinuierlich in eine Kolonne, vorzugsweise in eine Füllkörperkolonne leitet, sie im Gegenstrom mit dem Wasserdampf in Kontakt bringt, hierbei einen Teil des Wasserdampfes kondensieren läßt und die gebildete, wäßrige Lösung von I kontinuierlich aus dem unteren Teil der Kolonne abzieht. Die Dosierung der I-Lösung sowie des Wasserdampfes kann unschwer so eingerichtet werden, daß man die gewünschte wäßrige I-Lösung in Form einer homogenen, viskosen Lösung unmittelbar als Sumpfprodukt abziehen kann.

Das heiße Sumpfprodukt wird zweckmäßig kontinuierlich in einen Rührbehälter überführt. Durch Kühlen und Rühren erhält man im allgemeinen aus dieser heißen, wäßrigen I-Lösung eine Dispersion, die feinteiliges, kristallines Phosphoniumsalz, dispergiert in Wasser bzw. in wäßriger Phosphoniumsalzlösung, enthält.

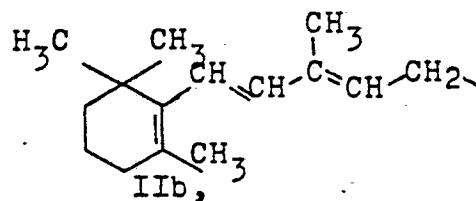
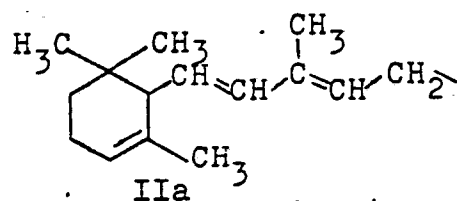
Es ist bekannt, daß die Schmelzpunkte bzw. die Zersetzungspunkte der Triarylphosphoniumsalze, insbesondere der Triphenylphosphoniumhydrogensulfate über 100°C liegen ( $\beta$ -Jonylidentriphenylphosphoniumhydrogensulfat schmilzt beispielsweise bei 183-85°C unter Zersetzung, Axerophthyltriphenylphosphoniumhydrogensulfat bei 188-190°C unter Zersetzung) und daß die Löslichkeit der Triarylphosphoniumsalze in Wasser vor allem bei Raumtemperatur gering ist. Daher war zu erwarten, daß bei einer kontinuierlichen Fahrweise in einer Kolonne mit abnehmender Konzentration des organischen Lösungsmittels im Abtriebsteil der Kolonne die Phosphoniumsalze teilweise auskristallisieren und die Kolonne verstopfen. Überraschenderweise treten bei dem erfindungsgemäßen Verfahren solche Schwierigkeiten jedoch nicht auf.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann sowohl diskontinuierlich als auch kontinuierlich durchgeführt werden. Überraschenderweise ist weder bei diskontinuierlicher noch bei kontinuierlicher Verfahrensvariante eine störende Schaumbildung zu beobachten.

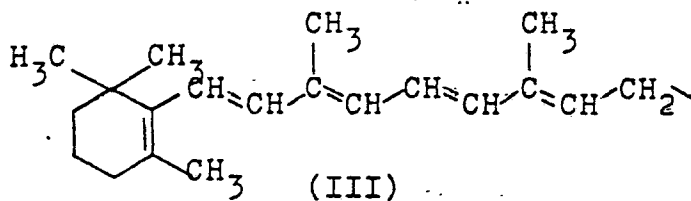
Zur Durchführung der diskontinuierlichen Variante hält man die Lösung von I in dem organischen Lösungsmittel in einem Reaktionsgefäß auf einer Temperatur kurz unterhalb der Siedetemperatur des Lösungsmittels, leitet hierein Wasserdampf ein und läßt das hierdurch verdampfende Lösungsmittel, sonstige von der Synthese von I herstammende wasserdampf-flüchtige Verbindungen sowie einen Teil des Wasserdampfs aus dem Reaktionsgefäß abdestillieren.

Zu den Betriebsbedingungen für die kontinuierliche erfindungsgemäße Variante läßt sich allgemein gültig etwa folgendes sagen: Die Temperatur der Eingangslösung sollte unterhalb der Siedetemperatur des Lösungsmittels liegen; die Sumpftemperatur soll etwa 100°C betragen; der Zulauf ist so zu regulieren, daß das Lösungsmittel auf dem Wege der Lösung durch die Kolonne an den Füllkörpern weitgehend verdampft. Für geringen Zulauf genügt eine geringe Kolonnenhöhe, für größere Durchsätze muß die Kolonnenkapazität entsprechend größer sein. Im einzelnen sind die geeigneten Betriebsbedingungen anhand einiger Vorversuche unschwer zu ermitteln, so daß sich eingehende Ausführungen hierfür erübrigen. Dies gilt auch für das Arbeiten bei niedrigerem oder höherem Druck als Normaldruck.

Der gute Erfolg des erfindungsgemäßen Verfahrens ist von der Art der Polyenreste in den Phosphoniumsalzen I nach bisherigen Beobachtungen praktisch nicht abhängig. Da die Wittigsche Ylid-Synthese vornehmlich zur Herstellung von Verbindungen der Carotinoidreihe, vor allem des Vitamin A und dessen Derivaten sowie des  $\beta$ -Carotins selbst dient, haben solche Polyenylreste die größte Bedeutung, welche Bausteine für diese Carotinoide sind. Genannt seien vor allem solche Phosphoniumsalze, in denen R für den  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Jonylidenäthylrest (IIa bzw. IIb),



deren Methylhomologen oder den Axeroph tylrest (III)



und dessen Methylhomologen. Allgemein kommen als Polyenyl-  
reste solche mit 5 bis 20 C-Atomen und mindestens 2 konju-  
gierten Doppelbindungen in Betracht, wobei eine der konju-  
gierten Doppelbindungen auch eine Kohlenstoff-Sauerstoff-  
5 bindung sein kann, wie z.B. in dem Rest  $O=C-C=C-C-$ . Diese  
Reste können auch weitere  $-C=C-$ Gruppierungen enthalten  
und u.a. Hydroxyl-, Methoxy- oder Acetoxygruppen als Sub-  
stituenten tragen. Der cycloaliphatische Rest kann auch  
durch einen aromatischen Rest, wie Phenyl oder alkyliertes,  
10 insbesondere methyliertes Phenyl, ersetzt werden.

Auch die Art des Anions im Polyenyltriarylphosphoniumsalz  
ist für den Erfolg des erfindungsgemäßen Verfahrens ohne  
Belang. Im allgemeinen werden die Phosphoniumsalze starker  
15 Säuren wie  $H_2SO_4$ ,  $HCl$ ,  $HBr$ ,  $HCOOH$  und  $H_3PO_4$  verwendet, so  
daß X in I für  $HSO_4^\ominus$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $HCOO^\ominus$  oder  $H_2PO_4^\ominus$ , vorzugs-  
weise für  $HSO_4^\ominus$  steht.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist im Prinzip geeignet für  
20 die Überführung von I-Lösungen in allen organischen Lösungs-  
mitteln, die beim Einblasen von Wasserdampf einen Beladungs-  
anteil des Wasserdampfes mit organischem Lösungsmittel von  
10 % und mehr betragen und die einen Siedepunkt von etwa  
50 bis  $150^\circ C$  haben. Besondere Bedeutung hat das Verfahren  
25 für diejenigen Lösungsmittel, in denen die Herstellung der  
Polyenyltriarylphosphoniumsalze mit besonders guten Ausbeu-  
ten gelingt und in denen die Phosphoniumsalze gut löslich  
sind. Genannt seien niedere Alkohole, wie Methanol, Äthanol,  
n-Propanol, iso-Propanol, n-Butanol und iso-Butanol; nie-  
30 dere Carbonsäuren, wie  $HCOOH$  und Essigsäure sowie Aceton  
und Methylenchlorid. Mit besonderem Vorteil verwendet man  
das erfindungsgemäße Verfahren für die Überprüfung methano-  
lischer Lösungen von Polyenyltriarylphosphoniumsalzen.



Die Herstellung der Lösungen von I in organischen Lösungsmitteln erfolgt nach üblichen Methoden aus dem Triarylphosphin, insbesondere Triphenylphosphin, einer starken Säure, wie HCl, HBr, HCOOH,  $H_3PO_4$  oder insbesondere Schwefelsäure und einer Verbindung R-X, wobei X vorzugsweise eine freie Hydroxylgruppe oder eine mit einer niederen Carbonsäure, wie Essigsäure veresterte Hydroxylgruppe ist. Auch andere Methoden zur Herstellung von Triarylphosphoniumsalzen können selbstverständlich benutzt werden.

10

Geringe Mengen Triphenylphosphin oder der Ausgangsverbindung R-X, sowie von Nebenprodukten, die sich bei dieser Quaternierungsreaktion bilden, sind teilweise mit Wasserdampf flüchtig, so daß das erfindungsgemäße Verfahren den Vorteil der Herstellung von reinen wäßrigen I-Lösungen bzw. reinen feinteiligen wäßrigen Dispersionen bietet. Da die Herstellung von Lösungen von I in organischen Lösungsmitteln nicht Gegenstand der Erfindung ist, erübrigen sich nähere Angaben hierüber.

20

Menge und Temperatur des erforderlichen Wasserdampfs richten sich nach den Gegebenheiten des Einzelfalls. Handelt es sich z.B. um reine methanolische I-Lösungen, so sind zur Entfernung von 1 kg Methanol etwa 1 - 3 kg Wasserdampf von 100°C erforderlich. Dieser Wert ermäßigt sich mit steigender Temperatur und wird größer bei fallender Temperatur und bei vermindertem Druck, so daß man bei Anwendung höherer Dampftemperaturen konzentrierte wäßrige I-Lösungen erhält. Enthalten die methanolischen I-Lösungen noch Verunreinigungen (in der Regel sind es etwa 1 bis 10 Molprozent von I), so ist zu deren Austreibung zusätzlich Wasserdampf erforderlich. Aufgrund dieser Angaben ist es dem Fachmann möglich, die optimalen Verfahrensbedingungen, darunter die Einstellung des Rücklaufverhältnisses, mittels einiger Vorversuche zu ermitteln. Durch

35

Durch geeignete Auslegung der Kolonne gelingt es z.B. ein 80 - 90prozentiges Methanol über den Kopf der Kolonne abzu-destillieren.

- 5 Bei der Überprüfung von Lösungen von Polyenyltriarylphosphoniumhydrogensulfat in einem Lösungsmittel, in dem das Phosphoniumsalz nur schlecht löslich ist, wie in iso-Propanol oder Aceton, empfiehlt es sich, wenn die Lösung von I kontinuierlich ins Reaktionsgefäß gefördert werden soll, der  
10 Lösung vor der Dampfbehandlung etwas Wasser zuzusetzen, um auskristallisiertes Phosphoniumsalz in Lösung zu bringen. Generell läßt sich sagen, daß das Vorhandensein von gewissen Mengen (bis etwa 50 Gewichtsprozent) Wasser in der organischen I-Lösung vor und während der Dampfbehandlung  
15 sich nicht nachteilig, in einigen Fällen sogar vorteilhaft auswirkt.

- Macht man von der kontinuierlichen Fahrweise Gebrauch, so verwendet man als Kolonnen zweckmäßigerweise Füllkörper-  
20 kolonnen mit einer geeigneten Anzahl theoretischer Böden, um das Lösungsmittel quantitativ abzutrennen. Apparative oder materialmäßige Besonderheiten sind hierbei nur insofern zu beachten als die sauren wäßrigen Phosphoniumsalz-lösungen auf das Material der Reaktionsgefäße korrodierend wirken.  
25

- In allen Fällen ist es möglich, das Lösungsmittel gänzlich zu entfernen, jedoch reicht es im allgemeinen aus, wenn man auf einen Restlösungsmittelgehalt von 1 bis 2 Gewichts-  
30 prozent hinarbeitet. Die anfallenden Lösungsmittel-Wassergemische können auf übliche Weise destillativ in ihre Komponenten zerlegt und das Lösungsmittel wieder eingesetzt werden.

Die als Verfahrensprodukte anfallenden wäßrigen I-Lösungen bzw. feinteiligen Dispersionen von I in Wasser, können für weitere Umsetzungen, z.B. für die Herstellung von symmetrischen Carotinoiden, wie dem  $\beta$ -Carotin oder zur Herstellung von Vitamin A verwendet oder nach den üblichen Methoden, z.B. als Schädlingsbekämpfungsmittel, eingesetzt werden.

## Beispiel 1

- 10 a) Herstellung einer methanolischen Lösung von  $\beta$ -Jonyliden-äthyltriphenylphosphonium-hydrogensulfat

15 Zu einer Mischung aus 700 ml Methanol und 258 g Triphenylphosphin wurden unter Rühren und Kühlen auf 25 - 30°C nacheinander 99 g Schwefelsäure und 220 g Vinyl- $\beta$ -jonol (Reinheitsgrad 93 %) zugetropft. Nach 12 Stunden wurde 3 x mit je 250 ml Heptan extrahiert. Man erhält 1150 g einer etwa 43%igen methanolischen Lösung von  $\beta$ -Jonyliden-äthyl-triphenylphosphonium-hydrogensulfat.

20

- b) Überführung der methanolischen in eine wäßrige Lösung von  $\beta$ -Jonyliden-äthyl-triphenylphosphonium-hydrogensulfat

- 25 Die gemäß 1a erhaltene methanolische Phosphoniumsalzlösung wurde in 90 Minuten von oben auf eine Füllkörperkolonne aus Glas von 50 cm Länge und 3 cm Durchmesser gegeben. Die Kolonne war mit Raschigringen aus Glas gefüllt und isoliert. Am unteren Kolonnenende wurde in den 90 Minuten 3 900 g  
30 Wasserdampf eingeblasen. Die wäßrige Phosphoniumsalzlösung bzw. -suspension wurde über einen Siphon aus dem Sumpf der Kolonne ablaufen lassen und in einem Rührkolben gesammelt. Man erhielt ca. 1 400 g einer gut rührbaren, wäßrigen Suspension, die 497 g  $\beta$ -Jonyliden-äthyl-triphenylphosphonium-hydrogensulfat enthielt. Dies entspricht einer Ausbeute von 95 % der Theorie.  
35

BAD ORIGINAL

## Beispiel 2

- a) Herstellung einer methanolischen Lösung von Axerophthyl-  
-triphenylphosphoniumhydrogensulfat

5

Zu einer Mischung von 400 ml Methanol und 131 g Triphenyl-  
phosphin wurden in 30 Minuten unter Rühren und Kühlen auf  
10°C nacheinander 49 g Schwefelsäure und 154 g Vitamin-A-  
acetat zugegeben. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch  
10 noch 12 Stunden bei 25°C nachgerührt. Man erhielt 665 g ei-  
ner etwa 38%igen methanolischen Lösung von Axerophthyltri-  
phenylphosphoniumhydrogensulfat.

15

- b) Überführung der methanolischen in eine wäßrige Phospho-  
niumsalzlösung

Die gemäß 2a erhaltene methanolische Lösung wurde in 60 Mi-  
nuten von oben auf die in Beispiel 1 beschriebene Füllkör-  
perkolonne gegeben. Am unteren Ende der Kolonne wurden in  
20 den 60 Minuten 2 200 g Wasserdampf eingeblasen. Man erhielt  
etwa 1 000 g Sumpfablauf.

- c) Weiterverarbeitung der wäßrigen Phosphoniumsalzlösung

25 Die erhaltene wäßrige Lösung von Axerophthyltriphenylphospho-  
niumhydrogensulfat wurde gemäß Beispiel 6 der DOS 25 05 869  
zu  $\beta$ -Carotin umgesetzt. Nach Isomerisieren des erhaltenen  
Produkts in Heptan erhielt man alltrans- $\beta$ -Carotin in 70%iger  
Ausbeute, bezogen auf eingesetztes Vitamin-A-acetat.

30

## Beispiel 3

- a) 700 ml Eisessig wurden unter Rühren mit 262 g Triphenyl-  
phosphin und 90 g Schwefelsäure versetzt. Anschließend  
35 wurden zu dem Reaktionsgemisch innerhalb von 2 Stunden

5 unter Rühren und Kühlen 220 g Vinyl- $\beta$ -jonol (Reinheits-  
grad 93%ig) zugetropft. Hierbei wurde darauf geachtet,  
daß die Temperatur 35°C nicht überstieg. Schließlich  
wurde das Reaktionsgemisch noch 12 Stunden unter Rühren  
ausreagieren lassen.

10 b) Die gemäß 3a erhaltene Lösung von  $\beta$ -Jonyliden-äthyl-tri-  
phenylphosphoniumhydrogensulfat in Essigsäure wurde in  
einen mit Destillationsbrücke und Vorlage versehenen  
Kolben überführt und in diesen in ca. 2 Stunden bei  
30 - 40 mbar 1,67 kg Wasserdampf eingeblasen, wobei die  
Temperatur auf 40 - 45°C stieg. Man erhielt 1,9 kg De-  
stillat, das im wesentlichen Essigsäure und Wasser ent-  
15 hält und 1,1 kg Sumpf, der 501 g  $\beta$ -Jonylidenäthyltri-  
phenylphosphoniumhydrogensulfat als wäßrige Lösung bzw.  
Suspension enthält. Das entspricht einer Ausbeute von  
96 %, bezogen auf eingesetztes Vinyl- $\beta$ -jonol.

#### Beispiel 4

20

a) 700 ml Methanol wurden mit 258 g Triphenylphosphin und  
100 g kristalliner Phosphorsäure (gelöst in möglichst  
wenig Wasser) versetzt. Zu dieser Mischung wurden in  
2 Stunden unter Rühren 220 g Vinyl- $\beta$ -jonol (Reinheits-  
25 grad 93 %, entsprechend 0,93 Mol) zugetropft. An-  
schließend wurde noch eine Stunde unter Rückfluß zum  
Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde noch 3 x mit je  
250 ml Heptan extrahiert. Man erhielt 1 150 g einer et-  
wa 34 %igen methanolischen Lösung von  $\beta$ -Jonyliden-äthyl-  
30 -triphenyl-phosphoniumphosphat.

b) Die gemäß 4a erhaltene methanolische Lösung wurde analog  
Beispiel 1 in der dort beschriebenen Kolonne mit Wasser-  
dampf behandelt. Man erhielt 1 400 g einer 26 %igen  
35 Suspension von  $\beta$ -Jonyliden-äthyl-triphenylphosphonium-

phosphat in Wasser. Das entspricht einer Ausbeute von 70 %, bezogen auf eingesetztes Vinyl- $\beta$ -jonol.

## Beispiel 5

5

a) 854 g Ameisensäure wurden unter Rühren mit 262 g Triphenylphosphin versetzt. Zu dieser Mischung wurden innerhalb von 2 Stunden 220 g Vinyl- $\beta$ -jonol (Reinheitsgrad 33 %) zugetropft. Hierbei wurde dafür gesorgt, daß die Temperatur des Reaktionsgemisches 35°C nicht überstieg. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch noch 12 Stunden unter Rühren ausreagieren lassen. Man erhielt 1 340 g einer etwa 27 gewichtsprozentigen Lösung von  $\beta$ -Jonylidenäthyl-triphenylphosphoniumformiat.

15

b) In die gemäß 5a erhaltene Lösung wurde analog Beispiel 3b in der dort beschriebenen Apparatur in 6 Stunden bei 40 mbar 1,7 kg Wasserdampf eingeblasen. Man erhielt etwa 1,5 kg Destillat, das Ameisensäure und Wasser enthält, sowie 1,5 kg Sumpf, der 0,65 Mol  $\beta$ -Jonylidenäthyl-triphenylphosphoniumformiat gelöst bzw. suspendiert in Wasser enthält. Dies entspricht einer Ausbeute von etwa 70 % der Theorie, bezogen auf eingesetztes Vinyl- $\beta$ -jonol.

25

c) Behandelt man die gemäß 5a erhaltene Ameisensäurelösung analog Beispiel 1b kontinuierlich mit Wasserdampf, so erhält man nahezu gleiche Ausbeuten an wäßrigem  $\beta$ -Jonylidenäthyl-triphenylphosphoniumformiat wie gemäß 5b.

30

## Beispiel 6

a) 550 g Äthanol wurden mit 258,5 g Triphenylphosphin versetzt und zu dieser Mischung zunächst innerhalb von 15 Minuten 99,5 g konzentrierte Schwefelsäure und dann

35

- in 60 Minuten 220 g Vinyl- $\beta$ -Jonol (Reinheitsgrad 95 %) zugetropft. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch 20 Stunden bei Raumtemperatur nachreagieren lassen. Man erhielt 1 128 g einer etwa 40-gewichtsprozentigen äthanolischen Lösung von  $\beta$ -Jonyliden-äthyl-triphenylphosphoniumhydrogensulfat.
- b) Die gemäß 6a erhaltene Lösung wurde analog Beispiel 1 in der dort beschriebenen Kolonne mit Wasserdampf behandelt. Man erhielt 1 400 g einer wäßrigen Suspension, die 454 g  $\beta$ -Jonylidenäthyl-triphenylphosphoniumhydrogensulfat enthielt. Dies entspricht einer Ausbeute von 85 %, bezogen auf eingesetztes Vinyl- $\beta$ -Jonol.
- 15 Beispiel 7
- a) 700 ml Isopropanol wurden mit 258,8 g Triphenylphosphin versetzt und zu dieser Mischung zunächst in 15 Minuten 99,5 g konzentrierte Schwefelsäure und dann in 60 Minuten 220 g Vinyl- $\beta$ -jonol (Reinheitsgrad 93 %) zugetropft. Das gebildete  $\beta$ -Jonylidenäthyl-triphenylphosphoniumhydrogensulfat kristallisierte teilweise aus und wurde durch Zugabe von 200 ml Wasser in Lösung gebracht.
- b) Die gemäß 7a erhaltene Lösung wurde analog Beispiel 1 in der dort beschriebenen Kolonne mit Wasserdampf behandelt. Man erhielt 1 450 g einer wäßrigen Suspension (bzw. Emulsion), die 470 g  $\beta$ -Jonyliden-äthyl-triphenylphosphoniumhydrogensulfat enthielt. Dies entspricht einer Ausbeute von 90 %, bezogen auf eingesetztes Vinyl- $\beta$ -jonol.

## Beispiel 8

- 5 a) 700 ml Isobutanol wurden mit 258,5 g Triphenylphosphin versetzt und zu dieser Mischung wie in Beispiel 6 zunächst 99,5 g konzentrierte Schwefelsäure und dann 220 g Vinyl- $\beta$ -jonol (Reinheitsgrad 93 %) getropft. Anschließend wird das Reaktionsgemisch mit 200 ml Wasser versetzt und für 2 Stunden auf 50°C erwärmt.
- 10 b) Die gemäß 8a erhaltene Lösung wurde analog Beispiel 1 in der dort beschriebenen Kolonne mit Wasserdampf behandelt. Man erhält 1 500 g einer wäßrigen Suspension (bzw. Emulsion), die 480 g  $\beta$ -Jonyliden-äthyl-triphenylphosphoniumhydrogensulfat enthält. Dies entspricht einer Ausbeute
- 15 von 92 %, bezogen auf eingesetztes Vinyl- $\beta$ -jonol.

## Beispiel 9

- 20 a) 700 ml Aceton wurden mit 258,5 g Triphenylphosphin versetzt und zu dieser Mischung wie in Beispiel 6 zunächst 99,5 g konzentrierte Schwefelsäure und dann 220 g Vinyl- $\beta$ -jonol zugetropft. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch mit 100 ml Wasser versetzt, für 2 Stunden auf 30°C erwärmt und noch 20 Stunden nachreagieren lassen.
- 25 b) Die gemäß 9a erhaltene Lösung wurde analog Beispiel 1 in der dort beschriebenen Kolonne mit Wasserdampf behandelt. Man erhält 1 450 g einer wäßrigen Suspension (bzw. Emulsion), die 470 g  $\beta$ -Jonylidenäthyl-triphenylphosphoniumhydrogensulfat enthält. Das entspricht einer
- 30 Ausbeute von 90 %, bezogen auf eingesetztes Vinyl- $\beta$ -jonol.



## Beispiel 10

- 5 a) 700 ml Methanol wurden mit 50 ml Pyridin, 50 ml konzentrierter wäßriger HCl und 6 ml einer 10 gewichtsprozentigen Lösung von butyliertem Hydroxyanisol in Benzol versetzt, die Mischung 5 Minuten gerührt und danach gemäß DT-OS 25 37 072 mit 139 g Triphenylphosphin und 120 g Vinyl- $\beta$ -jonol (Reinheitsgrad 93 %) versetzt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch 4 x mit 250 ml
- 10 Heptan extrahiert.
- b) Die gemäß 10a erhaltene methanolische Lösung wurde analog Beispiel 1 in der dort beschriebenen Apparatur mit Wasserdampf behandelt. Man erhält 1 450 g einer wäßrigen
- 15 Suspension, die 386 g  $\beta$ -Jonyliden-äthyl-triphenylphosphoniumchlorid enthält. Das entspricht einer Ausbeute von 83 %, bezogen auf eingesetztes Vinyl- $\beta$ -jonol.

## Beispiel 11

- 20 800 ml Methylenchlorid wurden mit 262 g Triphenylphosphin versetzt. Zu dieser Lösung wurden unter Rühren und Kühlen 99,5 g konzentrierte Schwefelsäure und danach 220 g Vinyl- $\beta$ -jonol bei 10-15°C zugetropft. Man läßt 12 Stunden bei
- 25 Raumtemperatur nachreagieren. Diese Lösung wurde wie in Beispiel 1 kontinuierlich in 90 Minuten auf die dort beschriebene Kolonne aufgegeben.

30 Gleichzeitig wurden ca. 2 kg Wasserdampf eingeblasen. Man erhielt als Destillat 800 ml Methylenchlorid und ca. 1,3 kg Wasser.

Das Methylenchlorid kann nach Abtrennen des Wassers und Destillation wieder eingesetzt werden.

Der Sumpf wurde in einen Rührkolben ablaufen lassen und unter fortwährendem Rühren auf Raumtemperatur abgekühlt. Man erhielt 1 200 g einer gut rührbaren wäßrigen Kristallmaische, die 497 g  $\beta$ -Jonylidentriphenylphosphoniumhydrogensulfat ent-

5 hielt.

Dies entspricht einer Ausbeute von 93 % der Theorie.

10

15

20

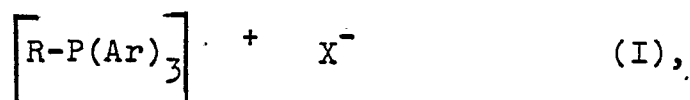
25

30

35

Patentansprüche

1. Verfahren zur Überprüfung 10- bis 70 gewichtsprozentiger  
Lösungen von Polyenyltriarylphosphoniumsalzen der allge-  
meinen Formel I



in der R für einen aliphatischen, cycloaliphatisch-ali-  
phatischen oder aromatisch-aliphatischen Polyenylrest  
mit 5 bis 20 C-Atomen steht, X das Anionäquivalent ei-  
ner starken Säure bezeichnet und Ar einen Arylrest be-  
deutet, in einem organischen Lösungsmittel in weitgehend  
lösungsmittelfreie wäßrige Lösungen bzw. feinteilige  
Dispersionen, dadurch gekennzeichnet, daß man das Lö-  
sungsmittel sowie sonstige von der Synthese von I her-  
stammenden wasserdampfgefährlichen Verbindungen aus der  
auf 30 bis 120°C gehaltenen Lösung mit Wasserdampf ab-  
treibt, wobei man einen Teil des Wasserdampfes zur Er-  
zeugung der wäßrigen Lösungen bzw. der feinteiligen  
Dispersionen kondensieren läßt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß  
man die organische Lösung von I von oben kontinuierlich  
in eine Kolonne leitet, im Gegenstrom kontinuierlich mit  
dem Wasserdampf in Kontakt bringt, hierbei einen Teil  
des Wasserdampfes kondensieren läßt und die gebildete  
wäßrige Lösung von I kontinuierlich aus dem unteren Teil  
der Kolonne abzieht.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch  
gekennzeichnet, daß man von methanolischen I-Lösungen  
ausgeht.



0000140

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE    |                                                                                       |                                           | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. <sup>21</sup> )                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
|---------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Kategorie                 | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile   | betrifft Anspruch                         |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
|                           | <p>GB 1 059 673 (HOFFMAN -LA ROCHE)</p> <p>* Seite 2, Zeilen 49-68 *</p> <p>-----</p> | 1-3                                       | <p>C 07 F 9/54</p> <p>// C 07 C 175, 00</p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |
|                           |                                                                                       |                                           | <p>RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. <sup>7</sup>)</p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
|                           |                                                                                       |                                           | <p>C 07 F 9/54</p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
|                           |                                                                                       |                                           | <p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X: von besonderer Bedeutung</p> <p>A: technologischer Hintergrund</p> <p>O: mchtschriftliche Offenbarung</p> <p>P: Zwischenliteratur</p> <p>T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p> <p>E: kollidierende Anmeldung</p> <p>D: In der Anmeldung angeführtes Dokument</p> <p>L: aus andern Gründen angeführtes Dokument</p> <p>&amp;: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p> |
| <p>Y</p>                  | <p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.</p>     |                                           |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| Recherchenort<br>Den Haag |                                                                                       | Abschlußdatum der Recherche<br>21-09-1978 |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
|                           |                                                                                       | Prüfer<br>MARANDON                        |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |