

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

②¹ Anmeldenummer: 78100416.3

(51) Int. Cl.²: C 07 F 9/40//D06M13/44

②② Anmeldetag: 18.07.78

③ Priorität: 30.07.77 DE 2734454

④3 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
07.02.79 Bulletin 79/3

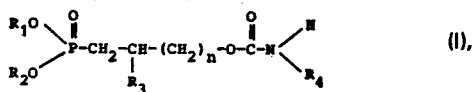
Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB NL

71) Anmelder: HOECHST AKTIENGESellschaft
Postfach 80 03 20
D-6230 Frankfurt/Main 80. (DE)

**(72) Erfinder: Kleiner, Hans-Jerg, Dr.
Altkönigstrasse 11a
D-6242 Kronberg/Taunus. (DE)**

(54) Verfahren zur Herstellung von Dialkoxyphosphonoalkylcarbamaten.

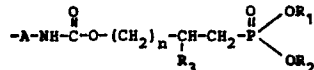
⑤7 Dialkoxyposphonoalkylcarbamate der Formel



in der R_1 und R_2 = gleiche oder verschiedene (C₁-C₄)-Alkylreste,

$R_3 = H$ oder CH_3 ,

R₄ = H, (C₁-C₄)- Alkyl oder die Gruppe



worin A = (C₂-C₄)- Alkylengruppe
n = 1 oder 2

werden hergestellt durch Umsetzung von Dialkylphosphiten und Alkenylcarbamaten in bestimmten Molverhältniss bei erhöhter Temperatur und in Gegenwart von Peroxiden als Katalysatoren; sie haben Bedeutung z.B. als Flammenschutzmittel für Textilgut, insbesondere solchem auf Cellulosebasis.

EP 0 000 531 A1

- 1 -

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT HOE 77/E 153 Dr.Me/hka

Verfahren zur Herstellung von Dialkoxyposphonoalkyl-
carbamaten

Dialkoxyposphonoalkylcarbamate besitzen Bedeutung als Flammenschutzmittel für Textilgut, insbesondere von solchem auf Basis natürlicher oder regenerierter Cellulose. Ein technisch interessantes Verfahren zur Herstellung dieser

5 phosphorhaltigen Produkte besteht in der Umsetzung von Dialkylphosphiten mit Alkenylcarbamaten in Gegenwart von Peroxiden als Katalysatoren (DT-OSen 20 24 280 und 23 12 090). Bei diesem Verfahren sollen zur Vermeidung von Nebenreaktionen und zur Verbesserung der Ausbeute die Di-

10 alkylphosphite im Überschuss, und zwar in der 2 - 4fachen (DT-OS 20 24 280) bzw. 1,5 - 5fachen (DT-OS 23 12 090) molaren Menge - bezogen auf das jeweils nur 1 olefinisch ungesättigte Gruppe enthaltende Alkenylcarbamat - eingesetzt werden. Demgemäss werden in den Ausführungsbeispielen

15 der DT-OSen die peroxidischen Katalysatoren in Mengen von ca. 10 - 20 Gew.-%, bezogen auf das Carbamat, verwendet.

Dieses Verfahren hat jedoch verschiedene Nachteile, insbesondere muss der Überschuss an Dialkylphosphit abdestilliert werden. Das so zurückgewonnene Phosphit ist aber durch zahlreiche Nebenprodukte verunreinigt, die - wenn überhaupt - nur schwer abtrennbar sind, sodass deswegen die Rentabilität des Verfahrens und damit das Verfahren

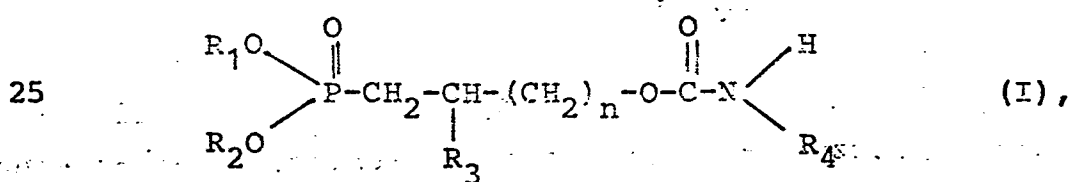
20

/ selbst verbesserungsbedürftig erschien.

Entgegen dem Vorurteil obiger DT-OS, man müsse für die beschriebene Umsetzung das Dialkylphosphit im Überschuss einsetzen, um Nebenreaktionen zu vermeiden, wurde nun gefunden, dass bei einem Molverhältnis von Dialkylphosphit : olefinisch ungesättigte Gruppen in dem Carbamat von etwa 1 : 1 nicht nur Verfahrensprodukte gleicher Qualität und gleicher Ausbeute erhalten werden, wie bei dem bisher bekannten Verfahren, sondern dass diese weniger unerwünschte saure Anteile enthalten, sodass die Säurezahl der Produkte deutlich niedriger liegt. Diese Säurezahl ist für die weitere Verarbeitung - insbesondere die Methylolisierung - von Bedeutung. Während nach der eingangs erwähnten Dt-OS 20 24 280 - siehe deren Beispiele! - dieser Weiterverarbeitung eine Reinigung an einer Aluminiumoxyd-Säure vorgeschaltet werden muss, lassen sich die nach dem erfindungsgemässen Verfahren enthaltenen Produkte direkt weiterverarbeiten.

20

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von Dialkoxylphosphonoalkylcarbamaten der Formel



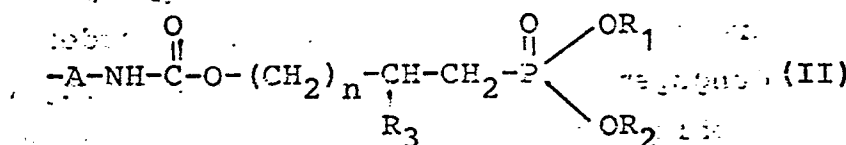
25

in der R_1 und R_2 = gleiche oder verschiedene Alkylreste mit 1 - 4 C-Atomen,

30

R_3 = H oder die CH_3 -Gruppe,

R_4 = H, $(\text{C}_1 - \text{C}_4)$ -Alkyl oder die Gruppe



35

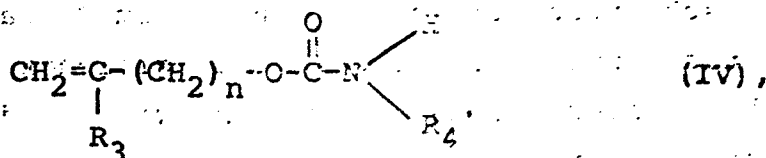
worin A = $(\text{C}_2 - \text{C}_4)$ -Alkylengruppe,

n = 1 oder 2,

durch Umsetzung von Dialkylphosphiten der Formel



5 in der R_1 und R_2 die gleiche Bedeutung wie in Formel (I) haben, mit Alkenylcarbamaten der Formel

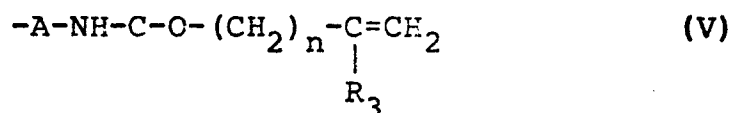


10

in der R_3 und n die gleiche Bedeutung wie in Formel (I) haben, und

$\text{R}_4' = \text{H}, (\text{C}_1-\text{C}_4)\text{-Alkyl}$ oder die Gruppe

15



worin A, n , und R_3 die bei den Formeln (I) und (II) angegebenen Bedeutungen haben,

20

bei erhöhter Temperatur und in Gegenwart von Peroxiden als Katalysatoren, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man die Dialkylphosphite (III) und die Alkenylcarbamate (IV) - wenn in diesen $\text{R}_4' = \text{H}$ oder eine $(\text{C}_1-\text{C}_4)\text{-Alkylgruppe}$ - im Molverhältnis ca. 1 : 1 bzw. - wenn in den Alkenylcarbamaten (IV) $\text{R}_4' =$ die Gruppe (V) - im Molverhältnis 2 : 1 einsetzt.

25

Wenn in den Alkenylcarbamaten (IV) $\text{R}_4' =$ die Gruppe (V), besitzen diese im Molekül 2 olefinisch ungesättigte Gruppen, sodass in diesem Fall das Molverhältnis Dialkylphosphit : Alkylencarbat ca. 2 : 1 begründet ist. Es muss als durchaus überraschend angesehen werden, dass bei dem erfindungsgemässen Verfahren die Umsetzung von 1 Mol Dialkylphosphit mit ca. 1 Mol olefinisch ungesättigte Gruppen im Alkenylcarbat durchgeführt werden kann und dabei entgegen den in den DT-OSen 20 24 280 und 23 12 090 geschilderten Nachteilen die Reaktionsprodukte in guten Ausbeuten

30

35

und befriedigender Reinheit anfallen.

Als Diälkylphosphite der Formel (III) kommen für das erfindungsgemässe Verfahren z.B. Dimethylphosphit, Methyl-
5 äthylphosphit, Diäthylphosphit, Dipropylphosphit und Di-
butylphosphit etc. zum Einsatz; bevorzugt sind Dimethyl-
und Diäthylphosphit.

Als Alkenylcarbamate (IV) kommen z.B. in Frage: Allyl-
10 carbamat, Methallylcarbamate, 2-Methylbuten-(1)-yl-carbamate,
Buten-(1)-yl-carbamate, N,N'-Äthylen-bis-(allylcarbamate).
Bevorzugt sind Allyl- und Methallylcarbamate, insbesondere
Allylcarbamate.

15 Die Reaktions-Temperaturen werden zweckmässig im Intervall
von ca. 120° bis 170° C, vorzugsweise ca. 130° bis 150° C,
gewählt.

Als Peroxid-Katalysatoren kommen z.B. in Frage: Di-tert.-
20 butylperoxid, tert.-Butyl-peroxybenzoate, 2,5-Dimethyl-
bis-2,5-(peroxybenzoate), Benzoylperoxid. Überraschender-
weise zeigt tert.-Butylperoxybenzoate eine bevorzugte und
besonders ausgeprägte katalytische Wirksamkeit. Die Kata-
lysatoren werden zweckmässig in einer Menge von ca. 1 bis
25 5 Gew.-%, vorzugsweise ca. 2 bis 4 Gew.-%, bezogen auf
das Gewicht des eingesetzten Alkenylcarbamats, verwendet.

Inerte Lösungsmittel können verwendet werden. Als solche
finden z.B. Verwendung Alkohole und Äther. Auch das End-
30 produkt kann als Lösungsmittel verwendet werden. Im all-
gemeinen wird jedoch in Abwesenheit von Lösungsmitteln ge-
arbeitet.

Es ist zweckmässig, unter Inertgasschutz zu arbeiten. Als
35 solche Inertgase sind vor allem Stickstoff, Argon, Kohlen-
dioxid geeignet.

Das Verfahren wird zweckmässig und besonders bevorzugt derart durchgeführt, dass das Dialkylphosphit unter Inertgasatmosphäre auf die erforderliche Reaktionstemperatur erhitzt und dann das Alkenylcarbamat, vermischt mit dem Peroxid, zudosiert wird. Die Umsetzung ist nach 2 bis 6 Std. beendet. Der Umsatz beträgt dann im allgemeinen über 90 % d. Th. Die Ausgangsstoffe können in an sich üblicher Weise auch in anderer Reihenfolge zur Umsetzung gebracht werden. Nicht zu empfehlen ist jedoch das gemeinsame Aufheizen der vorgemischten Komponenten, da dies nicht nur bei technischen Ansätzen zu Zersetzungen führen kann.

Das Verfahren kann sowohl diskontinuierlich als auch kontinuierlich durchgeführt werden. Zur Reinigung der erhaltenen Reaktionsprodukte werden gegebenenfalls verwendete Lösungsmittel abdestilliert. Weiterhin können bis zu einer Innentemperatur von ca. 120 - 150° C und bei einem Druck von ca. 0,1 bis 5 Torr nicht umgesetzte Anteile an den Ausgangsstoffen abdestilliert werden. Häufig ist jedoch selbst diese einfache Massnahme für die Weiterverarbeitung nicht erforderlich. Die Produkte des erfindungsgemässen Verfahrens sind dann in ihrer Reinheit den nach dem Verfahren der DT-OSen 20 24 280 und 23 12 090 hergestellten Produkten bei sonst gleichen Eigenschaften dadurch überlegen, dass sie darüber hinaus deutlich weniger saure Anteile (Säurezahl = mg zur Neutralisation von 1 g Substanz nötige KOH : ca. 10 - 15, gegenüber ca. 30 - 40 der Produkte nach den genannten DT-OSen) enthalten, was für den Einsatz in der Praxis sehr erwünscht ist. Sie können ohne weitere Reinigungsmassnahmen zur Herstellung von Mitteln zur Flammhemmung verwendet werden.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne sie jedoch zu begrenzen.

Beispiel 1

220 g Dimethylphosphit werden unter Stickstoffatmosphäre und bei lebhaftem Rühren auf 140 - 145° C erhitzt. Dann
5 wird ein Gemisch von 202 g Allylcarbamat und 6 g tert.-Butylperoxybenzoat innerhalb von 5 Std. eingetropft. Es wird 1 Std. bei 140 - 145° C nachgerührt. Anschliessend wird bei 1 - 2 Torr bis zu einer Innentemperatur von 140° C andestilliert. Dabei destillieren 11 g ab. Es ver-
10 bleiben ca. 400 g 3-Dimethoxyphosphonopropylcarbamat. Das entspricht einer Ausbeute von ca. 95 % d. Th.

Beispiel 2

15 220 g Dimethylphosphit werden unter Stickstoffatmosphäre und bei lebhaftem Rühren auf 150 - 155° C erhitzt. Dann wird ein Gemisch von 202 g Allylcarbamat und 6 g tert.-Butylperoxybenzoat innerhalb von 2,5 Std. eingetropft. Es wird 1 Std. bei 150° C nachgerührt. Anschliessend wird
20 bei 0,8 bis 1,5 Torr bis zu einer Innentemperatur von 140° C andestilliert. Dabei destillieren 5 g ab. Es verbleiben 410 g 3-Dimethoxyphosphonopropylcarbamat. Das entspricht einer Ausbeute von über 95 % d. Th.

25 Beispiel 3

82 g Dimethylphosphit werden unter Stickstoffatmosphäre und bei lebhaftem Rühren auf 140° C erhitzt. Dann wird zunächst während ca. 1.3 Std. ein Gemisch von 60 g Methallyl-
30 carbamat und 2,0 g tert.-Butylperoxybenzoat, anschliessend während 40 Min. ein Gemisch von 26 g Methallylcarbamat und 2,0 g tert.-Butylperoxybenzoat eingetropft. Es wird 1 Std. bei 135° C nachgerührt. Dann wird bei 0,5 - 1 Torr andestilliert bis zu einer Innentemperatur von 115° C. Es de-
35 stillieren 7.5 g ab. Es verbleiben 164 g 3-Dimethoxyphosphono-2-methylpropylcarbamat. Das entspricht einer Ausbeute von ca. 95 % d. Th.

Beispiel 4

- 80 g Dimethylphosphit werden unter Stickstoffatmosphäre und bei lebhaftem Rühren auf 150° C erhitzt. Dann wird
- 5 ein Gemisch von 94 g 2-Methylbuten-(1)-yl-carbammat und 4 g Di-tert.-butylperoxid während 2 Std. zugetropft. Anschliessend wird 1 Std. bei 145° C nachgerührt. Dann wird bei 1 Torr bis zu einer Innentemperatur von 140° C andestilliert. Es destillieren 4 g ab. Man erhält 173 g
- 10 4-Dimethoxyphosphono-2-methylbutylcarbammat. Das entspricht einer Ausbeute von über 95 % d. Th.

Beispiel 5

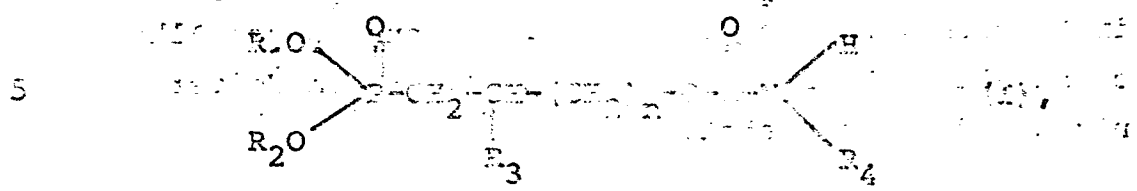
- 15 99 g Diäthylphosphit werden unter Stickstoffatmosphäre und bei lebhaftem Rühren auf 150° C erhitzt. Dann wird ein Gemisch von 94 g 2-Methylbuten-(1)-yl-carbammat und 3,8 g Di-tert.-butylperoxid während 2 Std. zugetropft. Anschliessend wird 1 Std. bei 145° C nachgerührt. Dann wird bei
- 20 0,6 Torr bis zu einer Innentemperatur von 136° C andestilliert. Es destillieren 3 g ab. Man erhält 192 g 4-Diäthoxyphosphono-2-methylbutylcarbammat. Das entspricht einer Ausbeute von über 95 % d. Th.

25 Beispiel 6

- 40 g Dimethylphosphit werden unter Stickstoffatmosphäre und unter lebhaftem Rühren auf 140° C erhitzt. Dann wird ein Gemisch von 45 g Dimethylphosphit, 88 g N,N'-Äthylenbis-(allylcarbammat) und 4 g tert.-Butylperoxybenzoat, das auf 50° C gehalten wird, während 2 Std. eingetropft. Dann
- 30 wird bei 0,5 Torr bis zu einer Innentemperatur von 145° C andestilliert. Es destillieren 5 g ab. Man erhält 172 g N,N'-Äthylenbis-(3-dimethoxyphosphonopropylcarbammat).
- 35 Das entspricht einer Ausbeute von ca. 95 % d. Th.

Patentansprüche:

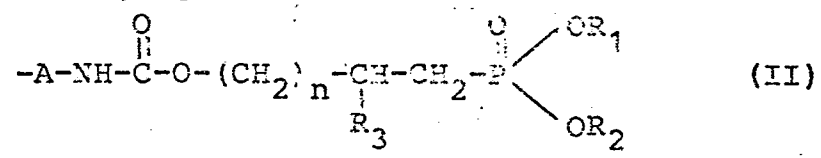
1. Verfahren zur Herstellung von Dialkylphosphonoalkylcarbamaten der Formel



in der R_1 und R_2 = gleiche oder verschiedene Alkylreste mit 1 - 4 C-Atomen,

R_3 = H oder die CH_3 -Gruppe,

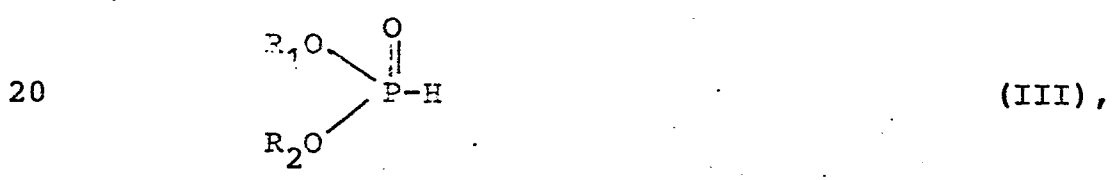
R_4 = H, (C_1-C_4) -Alkyl oder die Gruppe



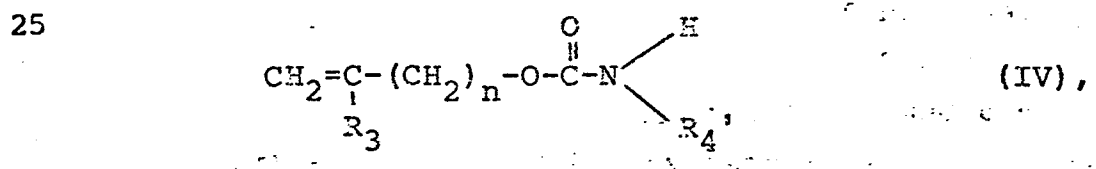
worin A = (C_2-C_4) -Alkylengruppe,

n = 1 oder 2,

durch Umsetzung von Dialkylphosphiten der Formel

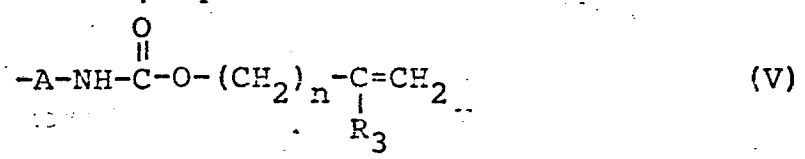


in der R_1 und R_2 die gleiche Bedeutung wie in Formel (I) haben, mit Alkenylcarbamaten der Formel



in der R_3 und n die gleiche Bedeutung wie in Formel (I) haben, und

R_4 = H, (C_1-C_4) -Alkyl oder die Gruppe



worin A, n und R_3 die bei den Formeln (I) und (II) angegebenen Bedeutungen haben,

- bei erhöhter Temperatur und in Gegenwart von Peroxiden als Katalysatoren, dadurch gekennzeichnet, dass man die Dialkyl-phosphite (III) und die Alkenylcarbamate (IV) - wenn in diesen $R_4' = H$ oder eine (C_1-C_4) -Alkylgruppe - im Molverhältnis ca. 0,1 : 1 bzw. - wenn in den Alkenylcarbamaten (IV) $R_4' =$ die Gruppe (V) - im Molverhältnis ca. 2 : 1 einsetzt.
- 5
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Dialkylphosphite der Formel (III) Dimethyl- oder Diäthylphosphit verwendet.
- 10
3. Verfahren nach Ansprüchen 1 - 2, dadurch gekennzeichnet, dass man als Alkenylcarbamate der Formel (IV) Allyl- oder Methallylcarbamate, insbesondere Allylcarbamate, verwendet.
- 15
4. Verfahren nach Ansprüchen 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung bei einer Temperatur von ca. 120 - 170° C, insbesondere von ca. 130 - 150° C, durchführt.
- 20
5. Verfahren nach Ansprüchen 1 - 4, dadurch gekennzeichnet, dass man als Peroxid-Katalysator tert.-Butylperoxybenzoesäure verwendet.
- 25
6. Verfahren nach Ansprüchen 1 - 5, dadurch gekennzeichnet, dass man den Peroxid-Katalysator in einer Menge von ca. 1 - 5 Gew.-%, insbesondere von ca. 2 - 4 Gew.-%, bezogen auf das eingesetzte Alkenylcarbamate (IV), verwendet.
- 30
7. Verfahren nach Ansprüchen 1 - 6, dadurch gekennzeichnet, dass man das Dialkylphosphit (III) unter Inertgasatmosphäre auf Reaktionstemperatur erhitzt und dann das Alkenylcarbamate (IV), vermischt mit dem Peroxid-Katalysator, zudosiert.
- 35



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0000531
Nummer der Anmeldung
EP 78 10 0416

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE | | | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ³) |
|--|---|-------------------|--|
| Kategorie | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile | betrifft Anspruch | |
| | <u>FR - A - 2 229 705</u> (BAYER) * Seite 1; Seite 4, Verfahren C * | 1-7 | C 07 F 9/40// D 06 M 13/44 |
| | --- <u>FR - A - 2 258 390</u> (BAYER) * Seite 1; Seite 6, Verfahren C * | 1-7 | |
| | --- <u>FR - A - 2 220 537</u> (BASF) * Seiten 1,2,4 * | 1-7 | |
| | --- JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, <u>25</u> Seiten 665-666 (1960) * Seite 666 "Experimental" * | 1-7 | |
| | ----- | | |
| | | | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ³) |
| | | | C 07 F 9/40 |
| | | | KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE |
| | | | X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt. | | | |
| Rechenort | Abschlußdatum der Recherche | Prüfer | |
| Den Haag | 08-11-1978 | MARANDON | |