

Flüssige Ionenaustauscher. 2. Beobachtungen bei der Synthese von Di-2-äthylhexylphosphat *)

VON K. HÄUPKE UND F. WOLF

Mit 4 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Bei der Synthese von Di-2-äthylhexylphosphat aus 2-Äthylhexanol und POCl_3 ergab sich eine Abhängigkeit der Zusammensetzung des aus Di-2-äthylhexylphosphat und dem Nebenprodukt Mono-2-äthylhexylphosphat bestehenden Endproduktes von der Dauer der gegenseitigen Einwirkung bei erhöhter Temperatur. Während die Gesamtausbeute an Ester durch ein Maximum läuft, schwankt das Verhältnis Mono- zu Di-2-äthylhexylphosphat periodisch.

Vorbemerkung

Di-2-äthylhexylphosphat („D2EHPA“) ist bekanntlich ¹⁾ die am häufigsten angewendete Grundsubstanz flüssiger Kationenaustauscher. Es ist darum von Interesse, Methoden zu kennen, nach denen dieser Stoff einerseits rein genug für wissenschaftliche Arbeiten, andererseits rationell und mit großer Ausbeute für den technischen Einsatz hergestellt werden kann. Der letztgenannte Gesichtspunkt verbot dabei die Anwendung bekannter Verfahren zur Darstellung reiner Ester ²⁻⁹⁾, die schwieriger im großen Maßstab durchzuführen sind. Es bleiben dann nur die zwei bekanntesten Verfahren zur Darstellung der sauren Ester langkettiger Alkohole mit Orthophosphorsäure, nämlich die Umsetzung dieser Alkohole mit Phosphorperoxyd oder

*) Diese Arbeit ist ein Teilauszug aus der Dissertation K. HÄUPKE, Math.-Nat. Fakultät der Universität Halle.

¹⁾ K. HÄUPKE u. F. WOLF, Z. Chem. **4**, 332 (1964).

²⁾ D. A. BROWN u. a., J. chem. Soc. [London] **1955**, 1584.

³⁾ N. B. CHAPMAN u. B. C. SAUNDERS, J. chem. Soc. [London] **1948**, 1010.

⁴⁾ F. CRAMER, Angew. Chem. **72**, 236 (1960).

⁵⁾ F. CRAMER u. G. WEIMANN, Chem. Ber. **94**, 996 (1961).

⁶⁾ F. CRAMER u. M. WINTER, Chem. Ber. **94**, 989 (1961).

⁷⁾ R. WITTMANN u. F. CRAMER, Angew. Chem. **73**, 220 (1961).

⁸⁾ F. CRAMER u. a., Chem. Ber. **95**, 1657 (1962).

⁹⁾ K. A. PETROW, J. allg. Chem. [Moskau-Leningrad] **31**, 1709 (1961).

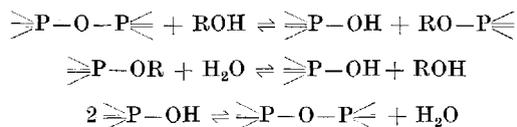
mit Phosphoroxchlorid^{10) 11) 12)}. Beide Methoden haben aber den Nachteil, daß bei ihnen neben dem erwünschten D2EHPA zwangsläufig noch Nebenprodukte entstehen. Man ist gezwungen, das Syntheseprodukt nach einer der dazu bekannten Methoden¹³⁻¹⁸⁾ zu reinigen. Es ist darum günstig, die Synthese so zu lenken, daß nur möglichst geringe Mengen der gut abtrennbaren Nebenprodukte anfallen und die Bildung der schwer abtrennbaren Nebenprodukte weitgehend vermieden wird.

Vergleich der Synthesemethoden

Beide Methoden sind von uns untersucht worden, wobei wir zu dem Schluß kamen, daß die Umsetzung des Alkohols mit POCl_3 vorzuziehen ist. Um dies zu begründen, sollen einige Nachteile des auf P_2O_5 basierenden Verfahrens genannt werden:

1. Die polymere Struktur des Phosphorpenoxydes bedingt, daß neben den Estern der Orthophosphorsäure auch solche entstehen, die sich von polymeren Phosphorsäuren ableiten. Diese Nebenprodukte müßten hydrolytisch abgebaut werden^{15) 18) 19)}, wobei aber in jedem Fall auch das erwünschte D2EHPA angegriffen wird. Dies ist nach unseren Erfahrungen auch der Fall, wenn mildere Hydrolysebedingungen, als sie in der Literatur angegeben werden, zur Anwendung kommen, denn das Estergemisch muß in jedem Fall mit Säure behandelt werden, wobei ein Abbau der sauren Ester zu erwarten ist²⁰⁾.

Es ist nach unseren Beobachtungen mit einem schwer überschaubaren System von folgenden Reaktionen zu rechnen:



usw.

R: Alkylrest, hier C_8H_{17} -

¹⁰⁾ C. A. HOCHWALT u. a., *Ind. Engng. Chem.* **34**, I, 21 (1942).

¹¹⁾ J. R. VAN WAZER, *Phosphorous and its Compounds*. New York u. London 1961, Vol. II, S. 1221ff.

¹²⁾ KIRK u. OTHMER, *Encyclop. of Chemical Technology*, New York 1952, Bd. 10, S. 502.

¹³⁾ R. H. A. PLIMMER u. W. J. N. BURCH, *J. chem. Soc. [London]* **1929**, 280.

¹⁴⁾ N. MAX, *Fr. Pat.* 1095923, *Fr. Pat.* 1098765, *Fr. Pat.* 1098766 vom 30. 1. 1954. *Holl. Pat.* 77924, *Holl. Pat.* 77925 vom 15. 4. 1955.

¹⁵⁾ C. CESARANO u. C. LEPSCKY, *J. inorg. nucl. Chem.* **14**, 276 (1960).

¹⁶⁾ D. C. STEWART u. H. W. CRANDALL, *J. Amer. chem. Soc.* **73**, 1377 (1951).

¹⁷⁾ D. F. PEPPARD u. a., *J. inorg. nucl. Chem.* **4**, 334 (1957).

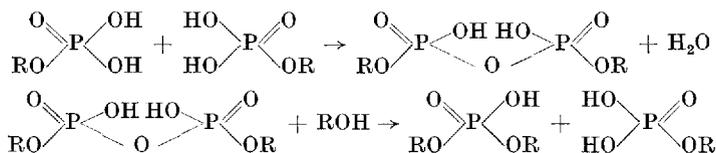
¹⁸⁾ D. F. PEPPARD u. a., *J. inorg. nucl. Chem.* **7**, 231 (1958).

¹⁹⁾ R. R. GRINSTEAD u. a., *UN Conf. on Peaceful Uses of Atomic Energy*, P 523 (1955).

²⁰⁾ G. M. KISOLAPOFF, *Organophosphorous Compounds*, London 1950, Kap. 9, XVII B.

Erst nach sehr langdauerndem Erwärmen unter Ausschluß der Luftfeuchtigkeit dürfte sich ein Gleichgewichtszustand einstellen, in dem aber nach unseren Ergebnissen immer noch unveresterter Alkohol anwesend ist.

2. Nach den Beobachtungen von CHERBULIEZ und WENIGER²¹⁾, die wir mit gewissen Einschränkungen bestätigen konnten, entsteht bei der Umsetzung von P_2O_5 mit Alkohol im Gleichgewichtszustand ein Gemisch annähernd gleicher molarer Anteile von Mono- und Dialkylphosphat. Bei auf die Gewinnung von D2EHPA gerichteten Synthesen ist aber das automatische Auftreten von M2EHPA (= Mono-2-äthylhexylphosphat) in größenordnungsmäßig gleicher Menge ungünstig. Man kann zwar, wie auch HOCHWALT¹⁰⁾ angibt, das Verhältnis zwischen D2EHPA und M2EHPA durch Veränderung des Verhältnisses, in dem Alkohol und P_2O_5 eingesetzt werden, verschieben, es muß aber auch nach unseren Ergebnissen ein viel höherer Alkoholüberschuß angewendet werden, als im Endprodukt verestert wiedergefunden wird. Die Differenzmenge liegt im Falle höhermolekularer Alkohole dann als schwer abtrennbarer unveresterter Rest vor und verunreinigt das Endprodukt. Wir nehmen in Übereinstimmung mit CHERBULIEZ²¹⁾ an, daß zunächst M2EHPA und D2EHPA in gleichen molaren Mengen entstehen, da ja bei der reinen Alkoholyse des P_2O_5 HO- und RO-Gruppen in gleicher Anzahl eingeführt werden müssen. In späteren Reaktionsschritten könnte dann nach dem ebenfalls von CHERBULIEZ²²⁾ angegebenen Mechanismus der Umsetzung von H_3PO_4 mit Alkoholen durch folgende Reaktionen zusätzliches D2EHPA entstehen:



Natürlich ist auch mit einer Bildung von H_3PO_4 und von Trialkylphosphat zu rechnen, die ebenfalls im Endprodukt störend wirken (namentlich Trialkylphosphat ist schwer abzutrennen). Diese Reaktionen sind aber den bisher besprochenen gegenüber unwahrscheinlicher. Es muß zumindest, wenn man von den Polyphosphorsäureestern und den durch sekundäre Verseifungsreaktionen entstandenen Produkten absieht, entweder eine große Menge Alkohol oder viel M2EHPA im Endprodukt toleriert werden, wenn man bei der Synthese des D2EHPA von P_2O_5 ausgeht.

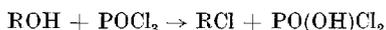
Dagegen ist bei der von $POCl_3$ ausgehenden Methode eine bessere Reaktionsführung im Hinblick auf den gewünschten Ester durch Einhaltung opti-

²¹⁾ E. CHERBULIEZ u. M. WENIGER, *Helv. chim. Acta* **28**, 1584 (1945).

²²⁾ E. CHERBULIEZ, *Chimia* **15**, 327 (1961).

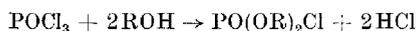
maler Alkohol/ POCl_3 -Verhältnisse möglich, da die Phosphorsäure-Einheiten monomer vorliegen und darum keine Kopplung von Reaktionen stattfindet. Trotzdem werden aber neben dem gewünschten Ester immer die anderen möglichen Ester entstehen, z. B. neben D2EHPA immer M2EHPA und T2EHPA (= Tri-2-äthylhexylphosphat), wenn auch in geringeren Mengen als bei der erstgenannten Methode.

Außerdem ist hier noch eine Nebenreaktion möglich, bei der POCl_3 als chlorierendes Agens wirkt:



Diese unerwünschte Bildung von Alkylchlorid kann man jedoch, wie aus der Literatur²³⁾ bekannt ist, durch intensives Kühlen bei der Umsetzung unterdrücken.

Schließlich ist bei dieser Synthesereaktion die Möglichkeit gegeben, durch Entfernen des bei der Umsetzung von POCl_3 mit Alkohol nach



freiwerdenden Chlorwasserstoffes das Gleichgewicht entsprechend zu verschieben. Bekannte Methoden hierzu sind der Einsatz von nicht hydrolysierend wirkenden Basen, z. B. Pyridin²³⁾ 24), und das Absaugen aus dem Reaktionsgefäß²⁵⁾ 26).

Experimentelles

Die Versuche wurden in folgender Weise durchgeführt: In einem 1-l-Reaktionsgefäß wurde 1 Mol POCl_3 in 500 ml CCl_4 gelöst vorgelegt, auf -5°C gekühlt und das Gefäß über zwei mit Natronlauge beschickte, ebenfalls gekühlte Vorlagen evakuiert. Dann wurden unter Rühren und dauerndem Absaugen von HCl die notwendigen Mengen (0,8 bis 2,8 Mol) 2-Äthylhexanol so langsam zugegeben, daß die Temperatur bei fortgesetzter Kühlung nicht über 0°C steigt. Dazu waren jeweils etwa 1 bis $1\frac{1}{2}$ Stunden erforderlich. Nach beendeter Zugabe wurde noch eine weitere Stunde unter Kühlung und eine Stunde bei Zimmertemperatur unter Rühren HCl abgesaugt. Das Absaugen wurde dann abgebrochen, und es wurde noch mehrere Stunden am Rückfluß erhitzt.

Zur Analyse wurden aliquote Teile des Ansatzes entnommen. In ihnen wurden durch mehrmaliges Behandeln mit Wasser die Esterchloride in die sauren Ester überführt. Dann wurde das Lösungsmittel durch Vakuumdestillation entfernt und das Estergemisch durch potentiometrische Titration auf seine Zusammensetzung untersucht.

Ergebnisse

In Abb. 1, 2 und 3 sind die im Ansatzgemisch enthaltenen Mengen von M2EHPA und D2EHPA sowie die Gesamtmenge an Ester für drei in ihrem

²³⁾ W. GERRARD, J. chem. Soc. [London] **1940**, 1464.

²⁴⁾ R. G. DUTTON u. C. R. NOLLER, Org. Synth. **16**, 9.

²⁵⁾ TH. WAGNER-JAUREGG u. A. WILDERMUTH, Ber. dtsh. chem. Ges. **77**, 483 (1944).

²⁶⁾ A. GRÜN, Chem. Zbl. **1938**, II, 1936.

Einsatzverhältnis POCl_3 /Alkohol unterschiedliche Versuche gegen die Zeit aufgetragen. Der Abszissenbereich a umfaßt die drei bei Zimmertemperatur oder unter Kühlung genommenen Proben, der Bereich b die Proben, die beim

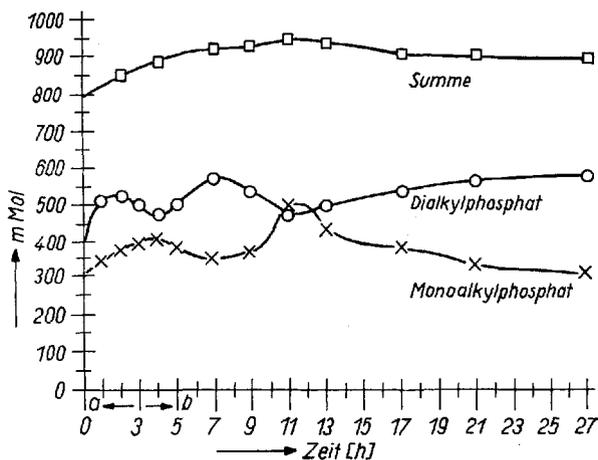


Abb. 1. Zeitliche Veränderung der Zusammensetzung des Estergemisches bei der Synthese von 2-Äthylhexylphosphaten aus 1 Mol POCl_3 und 1,5 Mol 2-Äthylhexanol. Bereich a: unter Kühlung und bei Raumtemperatur genommene Proben, Bereich b: bei Rückflußtemperatur genommene Proben

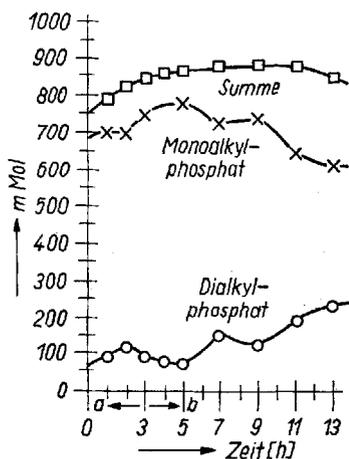


Abb. 2. Zeitliche Veränderung der Zusammensetzung des Estergemisches bei der Synthese von 2-Äthylhexylphosphaten aus 1 Mol POCl_3 und 1 Mol 2-Äthylhexanol

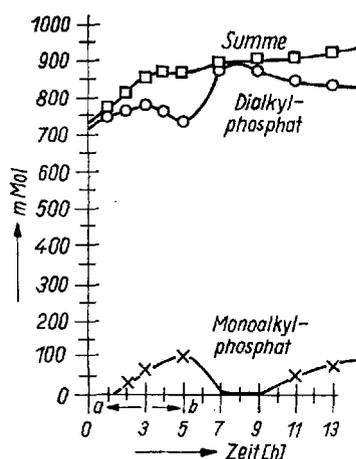


Abb. 3. Zeitliche Veränderung der Zusammensetzung des Estergemisches bei der Synthese von 2-Äthylhexylphosphaten aus 1 Mol POCl_3 und 2 Mol 2-Äthylhexanol

Erhitzen unter Rückfluß genommen wurden. Die drei Versuche, deren Ergebnis prinzipiell mit dem aller anderen übereinstimmt, wurden mit molaren Verhältnissen POCl_3 /Alkohol von 1:1,5 (Abb. 1), 1:1 (Abb. 2) und 1:2 (Abb. 3) durchgeführt, wobei der erste dieser Ansätze über einen längeren Zeitraum verfolgt wurde.

Man erkennt, daß bei allen drei Versuchen die Veresterung erst beim Erhitzen unter Rückfluß vollständig wird. Nach Erreichen eines Maximums fällt die Esterausbeute wieder ab, bemerkenswerterweise auf Kosten des Monoalkylphosphats. Überhaupt scheint, wie auch aus dem steilen Anstieg zu Beginn zu schließen ist, die Bildung von D2EHPA bevorzugt zu sein. Dem Verlauf der Umsatzkurven, der beim D2EHPA ansteigend ist und beim M2EHPA ein Maximum durchläuft, sind periodische Schwankungen überlagert. Es wechseln Zeiträume, in denen bevorzugt das Chlorid des D2EHPA auf Kosten des Chlorides des M2EHPA gebildet wird, mit solchen ab, in denen das Gegenteil der Fall ist. Diese Verhältnisse erweisen sich als unter konstanten Bedingungen reproduzierbar und erlauben es, durch Abbruch der Reaktion zu der im Vorversuch als günstig erkannten Zeit Gemische mit einem maximalen Gehalt an dem jeweils gewünschten Ester zu erhalten.

Eine weitere Form der möglichen Einflußnahme auf die Zusammensetzung des Reaktionsproduktes ist das Verhältnis, in dem POCl_3 und 2-Äthylhexanol eingesetzt werden. Abb. 4 zeigt die Anteile von M2EHPA und D2EHPA im Endprodukt in Abhängigkeit von dem Verhältnis der Ausgangsstoffe. Als günstigstes Alkohol/ POCl_3 -Molverhältnis wählt man 1,8, um die Bildung von M2EHPA zu unterdrücken und beschränkt die Reaktionszeit auf 2 Stunden. Der relativ geringe Anteil an M2EHPA wird nach der Behandlung der Lösung der Esterchloride mit Wasser durch etwa 1 n NaOH entfernt. Anschließend wird die Lösung mit verdünnter Salzsäure behandelt, um das Na-Salz des D2EHPA wieder in den sauren Ester zu überführen, das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und schließlich Reste von 2-Äthylhexanol mit Wasserdampf ausgetrieben. Die Reinheit des so erhaltenen D2EHPA beträgt mehr als 97%.

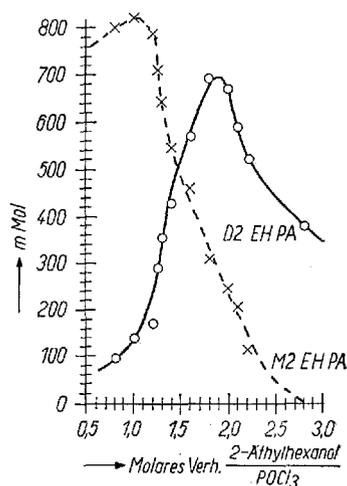
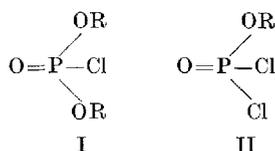


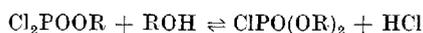
Abb. 4. Abhängigkeit der Zusammensetzung des Estergemisches bei der Synthese von 2-Äthylhexylphosphaten aus POCl_3 und 2-Äthylhexanol vom molaren Verhältnis der Ausgangsprodukte

Diskussion

Wie gezeigt wurde, ist bei der Umsetzung von 2-Äthylhexanol mit POCl_3 unter den angegebenen Bedingungen die Bildung von D2EHPA bevorzugt. Beim Einsatz von 2 Mol Alkohol pro Mol POCl_3 entsteht nur sehr wenig M2EHPA (Abb. 3), während beim Einsatz äquimolarer Mengen relativ viel M2EHPA gebildet wird (Abb. 2). Wenn 1,5 Mole Alkohol pro Mol POCl_3 angewendet werden, ist D2EHPA im zeitlichen Mittel im Überschuß im Reaktionsprodukt enthalten (Abb. 1). Bemerkenswert ist, daß der beim langen Erhitzen beobachtete Abfall der Gesamt-Estermenge ausschließlich auf Kosten des M2EHPA vor sich geht (Abb. 1). In den ersten Reaktionsstadien wird das Chlorid des Dialkylesters bevorzugt gebildet. Man muß mit einer höheren Beständigkeit des Dialkylesterchlorides I dem Monoesterchlorid II gegenüber rechnen und annehmen, daß II leichter alkyliert wird, als das anfangs noch vorhandene freie POCl_3 .



Die periodischen Schwankungen im Verhältnis von I und II während der fortschreitenden Reaktion sind nicht nur durch entsprechende Schwankungen der relativen Bildungsgeschwindigkeit zu erklären. Da die absoluten Mengen an I und II ab- und zunehmen (vgl. Abb. 1–3), muß man folgern, daß die Reaktion



auch rückläufig sein kann.

Das oben dargelegte Überwiegen der Bildung von D2EHPA kann dann auch durch die laufende Entfernung von HCl aus dem Gleichgewicht durch Absaugen erklärt werden.

Auch aus Abb. 4 geht hervor, daß bei allen Ansatzverhältnissen relativ etwas mehr D2EHPA gebildet wird, als man bei Voraussetzung gleicher Bildungstendenzen für M2EHPA und D2EHPA anzunehmen hätte.

Halle (Saale) und Wolfen, Institut für Technische Chemie der Universität Halle und Anorganisch-wissenschaftliches Laboratorium des VEB Farbenfabrik Wolfen.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. Oktober 1965.