

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT (11) 145002 B

DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENET

(21) Ansøgning nr. 4806/76

(51) Int.Cl.³ C 07 F 9/20

(22) Indleveringsdag 22. okt. 1976

(24) Løbedag 22. okt. 1976

(41) Alm. tilgængelig 24. apr. 1977

(44) Fremlagt 26. jul. 1982

(86) International ansøgning nr. -

(86) International indleveringsdag -

(85) Videreførelsesdag -

(62) Stamansøgning nr. -

(30) Prioritet 23. okt. 1975, 625345, US

(71) Ansøger MOBAY CHEMICAL CORPORATION, Pittsburgh, US.

(72) Opfinder Ara Zakaryan, US.

(74) Fuldmægtig Ingeniørfirmaet Budde, Schou & Co.

(54) Fremgangsmåde til fremstilling
af S-alkylphosphordichlorid=
dithioat.

DK 145002 B

0 Den foreliggende opfindelse angår en særlig fremgangsmåde til fremstilling af S-alkylphosphordichloriddithioat med den almene formel RSPCl_2 , hvori R er en alkylgruppe med

5 1-6 carbonatomer. Hertil benyttes som reaktanter i hovedsagen phosphortrichlorid, alkylmercaptaner og elementært svovl.

10 S-alkylphosphordichloriddithioater er kendte forbindelser, der er anvendelige som mellemprodukter ved fremstilling af forbindelser med biocide, især insecticide og herbicide egenskaber.

Der kendes forskellige fremgangsmåder til fremstilling af S-alkylphosphordichloriddithioat, f.eks. fra USA-patentskrift nr. 3.879.500 og Houben-Weyl "Methoden der Organischen Chemie", bind XII/2, del I - side 682-683 (1964).
15 Det er kendt at omsætte RSH med PCl_3 til dannelse af en blanding af RSPCl_2 , $(\text{RS})_2\text{PCl}$ og $(\text{RS})_3\text{P}$, jfr. USA patentskrift nr. 2.943.107, at behandle RSPCl_2 med S til dannelse af RSPSCl_2 og at behandle $(\text{RS})_3\text{P}$ med S
20 til dannelse af $(\text{RS})_3\text{PS}$, jfr. Houben-Weyl ovenfor side 747-748, og omsætning af $(\text{RS})_2\text{PSCl}$ med PSCl_3 til dannelse af RSPSCl_2 er kendt fra ovennævnte US patentskrift 3.879.500.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen skal ses i en kombination af en række af disse enkeltfremgangsmåder,
25 som hver for sig ganske vist er kendte, men i visse tilfælde i andre sammenhænge. Ifølge den foreliggende opfindelse kan man opnå væsentlig bedre udbytter på kortere tid og ved lavere temperaturer ved en særlig kombination af disse metoder til en enkelt fremgangsmåde, ifølge hvilken S-alkylphosphordichloriddithioat kan fremstilles i høje udbytter på
30 mere end 80% ved produktions- eller reaktionstider på mindre end 8 timer.

En yderligere fordel ved opfindelsen består i, at de for fremgangsmåden nødvendige udgangsstoffer er let tilgængelige.
35

0

Ifølge ovennævnte USA-patentskrift nr. 3.879.500 kræves der til fremstilling af S-alkylphosphordichloriddithioat et tidsrum på mindst 13 timer til opnåelse af et ren-udbytte på mindre end 70%. De bedste resultater er anført for S-methylphosphordichloriddithioat, mens de øvrige resultater, som
5 opnås med højere alkylgrupper, er endnu mindre tilfredsstillende.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen er ejendommelig ved, at man

10

a) på i og for sig kendt måde omsætter en mercaptan med formelen RSH , hvori R har ovennævnte betydning, med en tilstrækkelig mængde PCl_3 til i det væsentlige at overføre den samlede mængde mercaptan til en blanding af RSPCl_2 , $(\text{RS})_2\text{PCl}$ og $(\text{RS})_3\text{P}$, hvori R har ovennævnte betydning,

15

b) omsætter denne blanding af trivalente thioestere og eventuelt fra trin a tilstedeværende phosphorrichlorid med tilstrækkeligt svovl i nærværelse af en sulfureringskatalysator til at sulfurere eventuelt tilstedeværende phosphorrichlorid og til i det væsentlige at overføre den samlede
20 mængde trivalente thioestere til pentavalente thioestere med formlerne RSPCl_2 , $(\text{RS})_2\text{PCl}$ og $(\text{RS})_3\text{PS}$, hvori R har ovennævnte betydning,

20

c) omsætter de pentavalente thioestere med formlerne $(\text{RS})_2\text{PCl}$ og $(\text{RS})_3\text{PS}$, hvori R har ovennævnte betydning, med en tilstrækkelig mængde PCl_3 til at omdanne dem til RSPCl_2 , hvori R har ovennævnte betydning, og

25

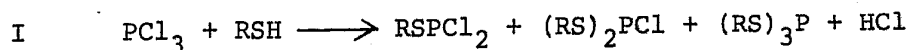
d) fører den uomsatte del af de di- og trisubstituerede thioestere fra trin c tilbage til sulfureringsreaktionen.

30

Det antages, at omsætningen forløber ifølge nedenstående skema:

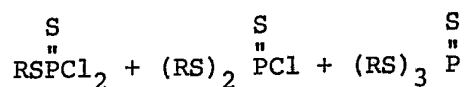
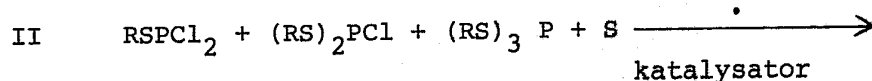
35

0

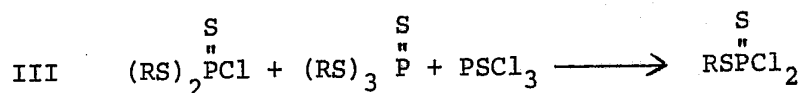


hvor R betyder C_{1-6} alkyl,

5



10



15 PSCl_3 kan enten opstå ved et overskud af PCl_3 i reaktion I, som sulfureres i reaktionen II, eller det kan tilvejebringes ved overlagt tilsætning af enten PCl_3 til reaktion II eller PSCl_3 til reaktion III. Alle tre reaktioner kan gennemføres i en enkelt reaktionsbeholder, reaktion I kan imidlertid også foretages i en særskilt reaktionsbeholder. Fremgangsmå-

20 den kan også gennemføres kontinuerligt, f.eks. i en rørreaktor, forudsat at zonerne holdes under tilsvarende reaktionsbetingelser. Reaktionsdeltagerne kan tilsættes i en hvilken som helst vilkårlig rækkefølge. Det foretrækkes imidlertid, at mercaptan sættes til PCl_3 for at forhindre

25 tab af mercaptan sammen med det opståede HCl .

Andelen af de enkelte reaktionsprodukter ved reaktion I reguleres ved hjælp af reaktionstemperaturen og mængdeforholdet trichlorid: mercaptan. Højere temperaturer og lavere mængde-

30 forhold fremmer dannelse af di- og trialkylprodukter. F.eks. kan dannelsen af $(\text{RS})_3\text{P}$ således gøres praktisk talt negligerbar. Sulfureringsreaktionen (II) kræver nærværelse af en katalysator for at sikre, at trivalent phosphor overføres til pentavalent phosphor. Ca. et mol PSCl_3 er nødvendigt for at omdanne et mol dialkyl- eller et halvt mol trialkylprodukt til monoalkylprodukt.

35 Såfremt der ikke ved reaktionen (II) er dannet tilstrækkeligt PSCl_3 , kan resten til brug ved reaktionen III tilføres i form

0

af destillat fra trin c), hvor det fås ved vakuumdestillation før fraskillelse af det ønskede produkt. Monoalkylproduktet (S-alkylphosphordichloriddithioat) kan udskilles fra de ikke-omdannede dialkyl- eller trialkylprodukter og andre reaktionsremanenser ved destillation eller andre fysiske udskillelelsesmetoder, f.eks. filtrering eller krystallisation. De uomsatte dialkyl- og trialkylprodukter tilbageføres og deltagere på ny i reaktionen III sammen med i et yderligere reaktionsforløb opståede substanser.

10

Ifølge denne fremgangsmåde kan man opnå ren-udbytter på mere end 80% i løbet af mindre end 8 timer.

Den mercaptoforbindelse, der skal anvendes som udgangsmateriale ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, har formelen

15



hvor R betyder C_{1-6} alkyl, men især n-propyl.

20

Herved kan man f.eks. fremstille S-methyldichlorphosphordithioat, S-ethyldichlorphosphordithioat, S-propyldichlorphosphordithioat, S-butyldichlorphosphordithioat, S-pentyldichlorphosphordithioat, S-hexyldichlorphosphordithioat, S-isopropyldichlorphosphordithioat, S-isobutyldichlorphosphordithioat, S-sek.butyldichlorphosphordithioat, S-tert.-butyldichlorphosphordithioat, S-2-methyl-1-butyldichlorphosphordithioat, S-isoamyldichlorphosphordithioat, S-neopentyl-dichlorphosphordithioat, S-2-pentyldichlorphosphordithioat, S-3-methyl-2-butyldichlorphosphordithioat, S-tert.amyl-dichlorphosphordithioat, S-2-methyl-1-pentyldichlorphosphordithioat, S-3-methyl-1-pentyldichlorphosphordithioat, S-isohexyldichlorphosphordithioat, S-2-ethyl-1-butyldichlorphosphordithioat, og andre forgrenede S-hexyldichlorphosphordithioater.

25

30

35

Andelen af de i reaktionens trin I opståede dialkyl- og trialkylprodukter afhænger som nævnt af reaktionstemperaturen og af mængdeforholdet trichlorid:mercaptan. Med stigende reaktionstemperatur stiger også andelen af dialkyl- og trialkylprodukter. Reaktionstrin a gennemføres derfor fortrinsvis ved temperaturer under 70°C , især under

0

35°C. Hæves mængdeforholdet trichlorid: mercaptan, stiger også andelen af monoalkylprodukt. Derfor foretrækkes mindst et ækvimolært forhold mellem trichlorid og

5

mercaptan, men især foretrækkes et molforhold på 3:1. Et molforhold PCl_3 :mercaptan på 1:1 giver en ca. 2:1 blanding af mono- og dialkylprodukter, medens et mængdeforhold på 3:1 kan give en blanding på 15:1.

10

Almindeligvis er temperaturer på mere end 50°C nødvendige til gennemførelse af reaktion I. I nærværelse af remanenser fra reaktionerne II og III, især sulfureringskatalysatoren, kan denne reaktion dog gennemføres ved stuetemperatur (20°C) eller ved endnu lavere temperaturer. Reaktionen kræver desuden, når den ikke gennemføres i nærværelse af en katalysator, mindst én time, medens den i nærværelse af en katalysator selv ved stuetemperatur eller endnu lavere temperaturer i det væsentlige sker umiddelbart. Den eneste begrænsning heri hænger sammen med, at opstået HCl må fjernes. Forløbet af denne reaktion, om den nu gennemføres med eller uden katalysator, kan styres og følges ved hjælp af HCl-dannelsen. Når der ikke længere opstår HCl, er reaktionen i det væsentlige tilendebragt.

20

25

30

35

I sulfureringsreaktionen anvendes der fortrinsvis tilstrækkeligt elementært svovl til i det væsentlige at overføre alle trivalente phosphorforbindelser til pentavalente. Monoalkylforbindelserne er i pentavalent tilstand mere stabile end i trivalent tilstand. Det synes, som om ligevægten bliver omvendt ved sulfureringen, og at dannelse af monoalkylprodukter bliver begunstiget ved højere temperaturer i sammenligning med di- og trialkylprodukter. I praksis har det således vist sig gunstigt at anvende et overskud af svovl i den første reaktionscyklus for at konditionere katalysatoren. Derfor foretrækkes, at man ifølge opfindelsen ved trin b fra start anvender et overskud af svovl på mindst 20 mol-%, fortrinsvis på 50 mol-%.

Overførelsen af trivalente phosphorforbindelser til pentavalente forbindelser ved hjælp af sulfureringsreaktion II skal gennemføres i nærværelse af en katalysator. Til dette

0

formål er enhver vilkårlig til sulfurering af phosphorforbindelser anvendelig katalysator egnet. Foretrukne katalysatorer er aktivt kul og dimethylformamid, hvorved aktivt kul især foretrækkes.

5

Katalysatoren skal foreligge i tilstrækkelige mængder. Der foretrækkes en mængde på mindst ca. 0,5 g pr. ækvivalent trivalent phosphor, især foretrækkes mængder på ca. 5,0 g eller mere pr. ækvivalent trivalent phosphor.

10

De trivalente phosphorforbindelser og det elementære svovl opvarmes til en temperatur på mindst ca. 85°C, fortrinsvis på ca. 125°C, for at indlede sulfureringsreaktionen. Temperaturen kan derpå stige yderligere i løbet af sulfureringsreaktionen. Overførelsen af PCl_3 til PSCl_3 er stærk eksoterm. Ved hjælp af denne reaktion og med yderligere tilført varme kan temperaturerne nå mindst ca. 130°C, fortrinsvis ca. 150°C. Inden for dette temperaturområde forløber reaktion III. Reaktionsdeltagerne bringes fortrinsvis i begyndelsen så hurtigt som muligt til en temperatur på mindst ca. 150°C og holdes ved denne temperatur, indtil reaktion III i det væsentlige er tilendebragt, dvs. indtil reaktionsdeltagerne har nået den ligevægt, der svarer til betingelserne. Dette kan nås inden for en time. Det foretrækkes, at temperaturen ikke væsentligt forhøjes over 150°C, for at undgå tab af PCl_3 og PSCl_3 , som begge har høje damptryk.

25

Den her omhandlede fremgangsmåde kan gennemføres under eller over atmosfærisk tryk. Det foretrækkes imidlertid at gennemføre i det mindste reaktion I ved ikke mere end atmosfærisk tryk for at fremme afdampning af eventuelt opstået HCl og for at forringe faren for, at ubehagelige dampe

30

skal trænge ud i atmosfæren. På den anden side skal man undgå tryk langt under atmosfæretryk, da reaktionskomponenterne ellers vil gå tabt i vakuumsystemet. PCl_3 og PSCl_3 er mest udsat for tab ved afdampning. Foruden tab af reaktionskomponenter medfører et væsentligt materialetab også varmetab. I mange

35

tilfælde er det gunstigt at gennemføre reaktionerne II og III ved superatmosfærisk tryk for at nå de ønskede reaktionstemperaturer. På grund af det lettere arbejde og minimum af udgifter

0

foretrækkes det dog at gennemføre fremgangsmåden ved atmosfæretryk.

5

Det ønskede slutprodukt, S-alkylphosphordichlorid-dithioat, kan udvindes ved vakuumdestillation efter afslutning af en væsentlig del af reaktion III. Da PSCl_3 imidlertid har et højere damptryk, skal eventuelt tilstedeværende PSCl_3 først afdampes. Remanensen består af ikke-omdannede, pentavalente di- og trialkylestere og reaktionsbiprodukter, f.eks. dialkyldisulfid og sulfureringskatalysatoren.

10

Ifølge trin d anvendes den efter bortdestillation af monoalkylproduktet og PSCl_3 tilbageblivende remanens igen i næste reaktionscyklus. Dette betyder, at remanensen bliver tilbage i reaktionsbeholderen, som så tilføres friske trivalente phosphorforbindelser og elementært svovl. I reaktionsbeholderen tilbageværende aktivt kul kan herved påny tjene som katalysator ved blot at forblive i reaktionsbeholderen. Dette svarer i praksis til at sulfureringskatalysatoren føres tilbage og genanvendes sammen med uomsatte reaktanter fra trin c. Det destillerede PSCl_3 anbringes derpå atter i reaktionsbeholderen. Det er herved særlig foretrukket at lade alle trinene ved fremgangsmåden forløbe i én og samme reaktionsbeholder. I dette tilfælde anbringer man så blot fra begyndelsen alkylmercaptan og PCl_3 i reaktionsbeholderen, som indeholder remanensen. Når reaktionen I i det væsentlige er tilendebragt, anbringes svovl og det i den foregående reaktionscyklus afdestillerede PSCl_3 i reaktionsbeholderen.

25

Ifølge en anden udførelsesform omsættes mercaptan først med phosphortrichlorid, indtil den samlede mængde mercaptan i det væsentlige er omdannet til trivalente phosphor-thioestere. Ved gennemførelse af denne reaktion foretrækkes et temperaturområde på ca. $50-75^\circ\text{C}$ og en reaktionstid på 1-4 timer.

30

Ifølge en yderligere udførelsesform udskilles det endnu tilstedeværende PCl_3 ved hjælp af vakuumdestillation fra reaktionsblandingen. Derpå bestemmes de i reaktionsblandingen tilstedeværende mængder dialkyl- og trialkylthioestere $[(\text{RS})_2\text{PCl}]$ og $(\text{RS})_3\text{P}$. Reaktionsblandingen, elementært svovl, sulfureringskatalysator og PSCl_3 anbringes derefter i en anden reaktionsbeholder. Der tilsættes tilstrækkeligt svovl

35

0 til at omdanne det samlede trivalente phosphor til penta-
 valent phosphor. Ved begyndelsen af reaktionen skal der til-
 sættes et overskud svovl til overførelse af den samlede
 5 mængde trivalent phosphor til pentavalent phosphor. Til de efter-
 følgende fremgangsmådecykler er et ækvimolært forhold til-
 strækkeligt. Der skal tilsættes så meget PSCl_3 , at mindst
 et mol pr. mol $(\text{RS})_2\text{PSCl}$ og to mol pr. mol $(\text{RS})_3\text{P}$ er til-
 stede. En del af eller den samlede mængde PSCl_3 kan tilføres
 ved overføring af det i første fremgangsmådetrin ikke-
 10 -omdannede PCl_3 . Det foretrækkes imidlertid ikke at tilsætte
 væsentlige mængder PCl_3 ved sulfureringsreaktionen, idet
 dette stof er stærkt eksotermt, og den fra dette stof fri-
 gjorte varme vanskeliggør regulering af reaktionstempera-
 15 keltigt lange ved tilstrækkelig høj temperatur til
 sikring af, at i det væsentlige den samlede mængde til-
 stedevarende trivalent phosphor overføres til pentavalent
 phosphor, og at størstedelen af slutproduktet er monoalkyl-
 thiolester med den almene formel $\begin{matrix} \text{S} \\ \text{RSPCl}_2 \end{matrix}$
 20 En kogetemperatur på mindst ca. 150°C ved en kogetid på
 mindst ca. én time resulterer i udbytter på mindst ca. 80%
 $\begin{matrix} \text{S} \\ \text{RSPCl}_2 \end{matrix}$, beregnet på oprindeligt efter den første frem-
 25 gangsmådecyklus tilsat mercaptan. PSCl_3 fjernes derpå ved
 hjælp af vakuumdestillation og kan på ny anvendes i næste
 fremgangsmådecyklus. Fremgangsmådecyklen tilendebringes ved
 vakuumdestillation af $\begin{matrix} \text{S} \\ \text{RSPCl}_2 \end{matrix}$ -alkylphosphordichloriddithioat
 30 $(\begin{matrix} \text{S} \\ \text{RSPCl}_2 \end{matrix})$. Destillationsremanensen anvendes som udgangsblan-
 ding i næste fremgangsmådecyklus ved sulfurering. Fremgangsmå-
 den gentages derpå i flere cykler, hvorved man ved hver
 fremgangsmådecyklus anvender den i den foregående cyklus opnåe-
 de destillationsremanens som udgangsblanding for sulfure-
 35 ringsreaktionen. Ved genbrugen af denne blanding forbedres det
 totale udbytte af $\begin{matrix} \text{S} \\ \text{RSPCl}_2 \end{matrix}$ -alkylphosphordichloriddithioat for en række
 cykler væsentligt.

0

Ifølge en yderligere foretrukken udførelsesform gennemføres mercaptanphosphor-trichloridreaktionen og sulfureringsreaktionen i en enkelt reaktionsbeholder. Ifølge denne udførelsesform foretrækkes det enten at anvende et ca. ækvimolært forhold

5

mellem PCl_3 og mercaptan eller at fjerne det efter det første fremgangsmådetrin tilstedeværende PCl_3 . Derved undgås sulfurering af væsentlige mængder PCl_3 , som er uønskede af de ovenfor nævnte grunde. Efter afslutning af

10

det første fremgangsmådetrin og efter fjernelse af PCl_3 anbringes tilsvarende mængder svovl, sulfureringskatalysator og PSCl_3 i reaktionsbeholderen, og fremgangsmåden forløber i det væsentlige på samme måde som den i to reaktionsbeholdere gennemførte fremgangsmåde.

15

Ved begge udførelsesformer er det ved anvendelse af en sulfureringskatalysator, som ikke fjernes ved vakuumdestilla-

20

tion af PSCl_3 og RSPCl_2 , ikke nødvendigt med en yderligere tilsætning af katalysator efter den første reaktionscyklus. Aktivt kul er en sådan katalysator. Når kulkatalysatoren er frisk, er det gunstigt at tilsætte et overskud svovl ud over den mængde, som er nødvendig til sulfurering af den til enhver tid tilstedeværende mængde phosphor. Der foretrækkes et overskud på mindst ca. 20 mol-%, især foretrækkes der et overskud på 50 mol-%.

25

Ifølge den sidstnævnte udførelsesform kan mercaptanphosphor-trichlorid-reaktionen føres til ende inden tilsætning af elementært svovl og PSCl_3 , dog kan man også straks ved begyndelsen tilsætte alle reaktionsdeltagere. I sidstnævnte tilfælde foretrækkes til at tilsætte mercaptan som sidste substans for at undgå, at det går tabt ved dannelse af HCl .

30

Almindeligvis foretrækkes det at gennemføre reaktion III i nærværelse af produkter fra reaktion II og sulfureringskatalysatoren, især i nærværelse af katalysatoren. Det antages, at denne katalysator også katalyserer reaktion III, og at sulfureringsprodukterne udøver en yderligere katalytisk virkning på reaktion III.

35

0

Det foretrækkes også at gennemføre reaktion II i nærværelse af remanensen fra den foregående fremgangsmådecyklus, dvs. i nærværelse af biprodukterne fra reaktion III hvorfra monoalkylthioesteren er fjernet. Det antages, at nærværelsen af fra en foregående fremgangsmådecyklus hidrørende di- og trialkylthioester forøger udbyttet af hver fremgangsmådecyklus som helhed specielt i kraft af om-

5

dannelsen af disse til monoalkylthioester (som ønsket produkt) med PSCl_3 ved reaktion III.

10

Endelig foretrækkes det også at gennemføre reaktion I i nærværelse af en sulfureringskatalysator. Det antages, at denne katalysator også katalyserer reaktion I. Særligt foretrukket til dette dobbelte anvendelsesformål er aktivt kul.

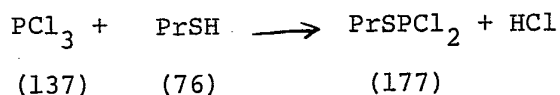
15

Opfindelsen belyses nærmere ved hjælp af de efterfølgende eksempler, hvori først gennemgås de enkelte trin ved fremgangsmåden, nemlig a) for sig og b) + c) for sig og a), b) og c) successivt efterfulgt af fradestillation af det ønskede produkt (her S-n-propylphosphordichloridithioat, der benyttes gennemgående i alle forsøg og eksempler for at lette sammenligning af resultaterne), dvs. uden genvindingsforanstaltningerne ifølge trib d), idet disse indledende forsøg tjener som sammenligningsgrundlag for de efterfølgende egentlige eksempler, hvori fremgangsmåden ifølge opfindelsen udføres i samtlige trin a-d).

20

Fremstilling af PrSPCl_2 ved omsætning af mercaptan og phosphorrichlorid i trin a) alene.

30



Apparatur: Trehalsede kolber med et rumfang på 250 ml, tøriskondensator, termometer, tilsætningstragt og varmekappe.

35

0

Udgangsstoffer: PCl_3 205,5 g (0,5 mol + 200% overskud)
 PrSH 38 g (0,5 mol)

Fremgangsmåde:

5

I kolberne anbringes under omrøring PCl_3 , som opvarmes til 50°C , derpå tilføres PrSH ved $50-55^\circ\text{C}$ via en tilsætningstragt. Efter endt tilsætning koges blandingen i 4 timer ved 75°C .

10

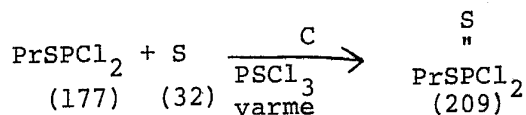
Efter kogning anbringes blandingen i en vakuumfordamper for under vakuum at fjerne PCl_3 . Det rensede materiale underkastes derpå gasvæskechromatografi (GLC), og man bestemmer udbyttet af råproduktet og dets indhold af aktivt stof.

15

Udbytte: 82,3 g/88,5 g = 93% råprodukt
 Renhed: 93,7%
 Nettoudbytte: 87%

Omdannelse af PrSPCl_2 til PrSP(S)Cl_2 i nærvær af PSCl_3 ved trin b) + c).

20



25

Apparatur: 500 ml-kolbe, omrører, termometer, kondensator og varmekappe.

Udgangsmaterialer:

88,5 g PrSPCl_2 (0,5 mol)
 24,0 g svovl (0,5 mol + 50% molært overskud)
 7,0 g C (14 g/mol)
 17,0 g PSCl_3 (0,1 mol)

30

Fremgangsmåde:

Alle ovennævnte stoffer anbringes i kolben og opvarmes ved 145°C i 3 timer til kogepunkt. Derpå destilleres ved et tryk på 1,5 mm/Hg.

35

1. Fraktion:	26,8 g	(teoretisk)
Produkt-fraktion	70,3 g	/104,5 g = 67,3%
		rådestillat
Renhed:	91,3 %	
Nettoudbytte: (norm)	61,4 %	

0

Fremstilling af PrSPCl_2 ved omsætning af mercaptan og phosphortrichlorid i nærværelse af aktivt kul, efterfulgt af sulfurering og omsætning af pentavalente thioestere med PSCl_3 ved trin a) til c) successivt, samt afdestillering af

5

det ønskede PrSP(S)Cl_2 som produkt.

10

1.) 65,3 kg (1,046 mol) PCl_3 anbringes i en reaktionsbeholder med et rumfang på 189 liter. Derpå tilsættes under omrøring 6,8 kg aktivt kul. Derefter følger en tilsætning af 36,3 kg (1,0506 mol) PrSH (n-propylmercaptan) ved en temperatur på $17-20^\circ\text{C}$ i løbet af et tidsrum på 1,17 timer. Dannelsen af HCl indtræder samtidig med tilsætning af mercaptan og ender samtidig med dennes afslutning. Beholderen opvarmes derpå til 70°C for at fjerne eventuelt tilstedeværende HCl og afkøles derefter til $40-45^\circ\text{C}$. (trin a)

15

2.) Derpå tilsættes 23,2 kg (1,5938 mol) svovl (trin b) og derpå 23,8 kg (0,3097) mol PSCl_3 (trin c). Reaktionsbeholderen opvarmes til $100-110^\circ\text{C}$, indtil tilbagesvaling er ophørt.

20

3.) Indholdet af reaktionsbeholderen opvarmes derpå til $150-155^\circ\text{C}$ og opvarmes i 2,5 timer til kogepunkt.

4.) Reaktionsbeholderen afkøles til 50°C eller derunder.

5.) PSCl_3 fjernes ved hjælp af vakuumdestillation fra reaktionsbeholderen.

25

6.) PrSP(S)Cl_2 vakuumdestilleres ved et tryk på 5 mm/Hg, indtil man har nået en temperatur for reaktionsbeholderen på 125°C .

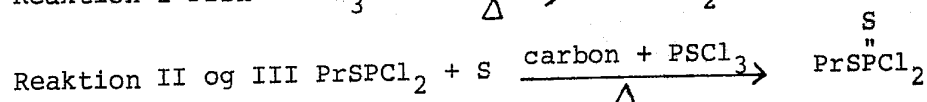
30

7.) Udbyttet af råprodukt beregnet på den teoretiske nettomængde ønsket produkt udgør 58,92% (svarende til (59 kg) faktisk udvundet råprodukt i forhold til 95 kg teoretisk muligt udbytte ved reaktionerne I, II og III).

Råproduktet udviser et indhold af aktivt stof på 95,31%, hvilket svarer til et nettoudbytte på 56,17%.

35

0 Fremstilling af PrSPCl_2 ved omsætning af mercaptan
med PCl_3 , sulfurering og omsætning med PSCl_3



Apparatur: Kolbe med et rumfang på 1 liter, omrører, termometer, tilbagesvalingskondensator, varmekappe, tilsætnings-
10 tragt.

Udgangsmaterialer:

i trin a)

137,5 g PCl_3 (1,0 mol)
76,2 g PrSH (1,0 mol)
14,0 g Darco KB carbon (14,0 g/mol)

i trin b)

20,0 g PCl_3
48,0 g svovl

i trin c) 20,0 g PSCl_3

Fremgangsmåde:

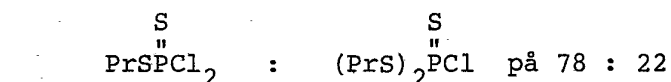
25 Trin a): Kolben skylles med N_2 , og derefter indføres 137,5 g PCl_3 . Derpå anbringes carbon i kolben, og PrSH tilsættes via tilsætningstragt, idet der først opvarmes til 55°C . hvorefter PrSH tilsættes i løbet af 2,5 timer. Der følger en opvarmning
30 til 75°C og kogning i én time. Analyse sker ved hjælp af gasvæskechromatografi med følgende resultat:

31,7% $(\text{PrS})_2 \text{PCl}$
57,7% PrSPCl_2
10,6% PCl_3

0

Trin b): Derpå tilsættes 20,0 g PCl_3 og 48,0 g svovl. Der opvarmes til tilbagesvalingstemperatur på 118°C , og efter 2 timers forløb stiger temperaturen til 155°C . Efter kogning i én time ved 155°C opnås således som bestemt gasvæske-

5



10

Trin c): Derpå tilsættes 20 g PSCl_3 , og efter kogning i én time ved 155° er det ovennævnte mængdeforhold ændret til 84 : 16. Derefter destilleres det ønskede produkt fra ved tryk på 1,55 mm/Hg.

15

Forløb: 46,4 g
 Produktfraktion: 140,1 g
 Renhed: 96,2%

Råudbytte: (beregnet på PrSH): 67%

Nettoudbytte (beregnet på PrSH): 64,5%.

20

Eksempel 1

Ved omsætning af PrSH og PCl_3 fremstillet PrSPCl_2 sulfureres i 10 fremgangsmådecykler. Betingelserne og resultater er sammenfattet i tabel I nedenfor.

25

For hver fremgangsmådecyklus opvarmes reaktionsdeltagerne til den angivne kogetemperatur og koges i det angivne tidsrum. Efter kogning adskilles PSCl_3 og PrSPCl_2 ved vakuumdestillation. Den fra første fremgangsmådecyklus tilbageblivende remanens tjener som udgangsblanding for den næste fremgangsmådecyklus osv, hvor den suppleres med reaktanterne som angivet i tabel I.

30

35

Efter den første fremgangsmådecyklus aftager tiden, indtil reaktionsblandingen når op på sin kogetemperatur, væsentligt. Dette skyldes formentlig, at katalysatoren først da er konditioneret. I de derpå følgende fremgangsmådecykler forløber sulfureringsreaktionen meget hurtigere,

0

mængden af remanens formindskes hurtigere, og derved kan kogetemperaturen til enhver tid opnås på kortere tid.

5 Efter den første og den tredje fremgangsmådecyklus stiger udbytterne væsentligt. Det ringe udbytte i den ottende fremgangsmåde-cyklus synes at være unormalt og skal øjen- synligt tilskrives det høje tryk, ved hvilket produktet afdestilleres, idet trykket her var 10 mm/Hg sammenlignet med 5 mm/Hg i de øvrige fremgangsmådecykler. Udbytterne er overalt anført ved mængden af opnået rent aktivt stof
10 beregnet på den som udgangsmateriale anvendte mængde PrSH dvs. regnet i reaktionsækvivalenter.

Eksempel 2

15 Slutproduktet PrSP(S)Cl_2 opnås ud fra S, PrSH, PCl_3 og PSCl_3 i en enkelt reaktionsbeholder efter 10 fremgangsmådecykler. Betingelser, udgangsmateriemængder og resultater er sammenfattet i tabel II nedenfor. Det i fremgangsmådecyklus 1 anvendte "K 310" er reaktionsproduktet og PrSH og PCl_3 og anvendes til konditionering af carbon-
20 katalysatoren og som tilsætning ved de derpå følgende fremgangsmådecykler. Hver påfølgende fremgangsmådecyklus indledes ved tilsætning af PrSH til PCl_3 ved temperaturer på 20-30°C. I løbet af tilsætningen opstår der straks HCl, og dannelsen af HCl ophører i løbet af 15 minutter efter endt tilsætning. Derpå
25 tilsætter man svovl og PSCl_3 , og reaktionsblandingen opvarmes til kogetemperatur. Ved hver fremgangsmådecyklus efter den første bliver en del af det i den foregående fremgangsmådecyklus anvendte PSCl_3 tilbage som remanens. Katalysatoren af aktivt kul forbliver efter den første fremgangsmådecyklus i reaktionsbeholderen og
30 forbliver dér under alle påfølgende cykler.

Det akkumulerede udbytte stiger med hver fremgangsmådecyklus. Ved afslutning af den elvte fremgangsmådecyklus udgør det samlede udbytte herved 92,8 % beregnet på de ved og efter den anden fremgangsmådecyklus anvendte materialer.

35

Eksempel 3

Alle reaktionsdeltagere og katalysator i form af aktivt kul anbringes samtidigt i reaktionsbeholderen. Mercaptanen tilsættes til sidst for at undgå, at den går tabt sammen med HCl, der udvikles. Gasdannelsen sker samtidigt med mercaptandannelse.

0

Udgangsstoffer, betingelser og resultater fra de første fire fremgangsmådecykler fremgår af tabel III nedenfor.

5. Udbyttet stiger væsentligt både efter den første og den anden fremgangsmådecyklus. Tidsrummet, der er nødvendigt til opnåelse af kogetemperatur efter endt HCl-dannelse, aftager væsentligt efter den første reaktionscyklus. Udbyttetigningen kan føres tilbage til tilstedeværelse af destillationsremanenser fra den foregående fremgangsmådecyklus, medens forkortelsen af tid kan tilskrives konditionering af katalysatoren af aktivt kul.

Tabel I

Sulfurering af PrSPCl_2 i en
38,7 liter-Pfaunder reaktionsbeholder

Fremgangsmådecyklus	1	2	3	4	5
Anvendt mængde kg					
PrSPCl_2 (sammensat)	18,9	18,9	18,2	18,2	18,2
PCl_3	0,91	-	-	-	-
PSCl_3	4,54	6,0	0,68	5,45	5,45
S	4,35	2,9	4,3	3,45	3,45
C	1,35	—	recirkuleret	—	—
Sammensætning af PrSPCl_2					
% PCl_3	20,2	16,4	16,4	16,4	16,4
% PrSPCl_2	52,7	55,5	55,5	55,5	55,5
% $(\text{PrS})_2\text{PCl}$	26,7	27,7	27,7	27,7	27,7
Kogetemperatur i °C	150	150	151	150	151
Tidsrum indtil opnåelse af kogetemperatur i timer	9,25	2,0	2,00	2,00	1,50
Kogetid, tid i timer	1,0	2,5	3,25	2,50	3,00
PSCl_3 -destillation					
Temperatur °C	22-44	24-74	37-95	24-99	19-100
Tryk mm/Hg	12-15	15	13-15	12-15	13,5-15
Vægt af fraktionerne i kg	6,0	6,4	2,95	4,18	4,54
Produktdestillation					
Temperatur i °C	68-101	49-114	80-100	89-103	94-104
Tryk mm/Hg	5-6	5,0	4,5-5,0	4,5	5,1
Vægt af fraktionerne i kg	12,8	17,9	17,2	23,1	22,0
Produktsammensætning					
% PSCl_3	2,08	2,31	3,30	2,79	2,92
% PrSSPr	2,21	1,39	4,27	2,55	0,85
% PrSPSCl_2	95,5	94,8	89,2	89,5	95,1
% $(\text{PrS})_2\text{PCl}$	0,23	1,46	3,23	4,58	1,13
Udbytte, rent aktivt stof (beregnet på PrSH -ækvivalent), %	56,7	75,1	70,7	95,1	96,1

Tabel I (fortsat)

Fremgangsmådecyklus	6	7	8	9	10
Anvendt mængde kg					
PrSPCl ₂ (sammensat)	18,2	18,2	18,2	18,2	18,2
PCl ₃	-	-	-	-	-
PSCl ₃	5,45	5,45	5,45	5,45	5,45
S	3,45	3,45	3,45	3,45	3,45
C	recirkuleret				
Sammensætning af PrSPCl ₂					
% PCl ₃	15,5	15,5	16,3	14,4	14,0
% PrSPCl ₂	53,6	53,6	53,6	55,1	56,0
% (PrS) ₂ PCl	30,2	30,2	30,1	28,9	28,5
Kogetemperatur i °C	151	150	150	150	149
Tidsrum indtil opnåelse af kogetemperatur i timer	1,50	2,00	2,00	2,25	2,50
Kogetid, tid i timer	3,00	3,00	3,25	3,00	9,00
PSCl ₃ -destillation					
Temperatur °C	21-95	23-100	20-116	25-97	26-71
Tryk mm/Hg	14-15	15	15	14,5	14,8
Vægt af fraktionerne i kg	4,72	5,0	6,6	5,0	5,0
Produktdestillation					
Temperatur i °C	77-104	85-104	96-117	97-105	83-117
Tryk mm/Hg	4,05-5,0	5,0	10,0	5,3	5,2
Vægt af fraktionerne i kg	20,2	20,4	15,0	21,4	30,0
Produktsammensætning					
% PSCl ₃	2,69	2,45	8,51	6,56	13,74
% PrSSPr	1,01	1,26	1,16	-	-
% PrSPSCl ₂	93,4	93,5	89,0	89,4	83,0
% (PrS) ₂ PCl	1,79	1,78	1,37	1,52	1,05
Udbytte, rent virksomt stof (beregnet på PrSHækivalent), %	84,2	85,3	60,5	83,5	109,7

Tabel II

Fremstilling i én enkelt beholder i laboratoriummålestok

Fremgangsmåde-cyklus	1	2	3	4
Anvendt mængde i g				
PrSH	-	375	380,8	381,0
K-310	1042	-	-	-
PCl ₃	50	687,5	687,5	687,5
S	240	160	160	160
C	70	recirkuleret		
PSCl ₃	250	381R	359R	360
Anvendt mængde gram-mol				
PCl ₃	1,993	5,000	5,000	5,000
PrSPCl ₂	2,440	-	-	-
(PrS) ₂ PCl	1,280	-	-	-
S	7,50	5,00	5,000	5,000
PSCl ₃	1,475	2,248	2,118	2,124
PrSH		4,924	4,977	5,003
Køgebetingelser				
Tid, timer	1,0	1,08	2,25	1,83
Temperatur i °C middel	150	152	152	152
Destillation				
PSCl ₃ -fraktion, g	381	359	302	299
mm/Hg	5,0	4,9	5,0	15-20
damp, °C	26-34	25-85	25-85	30-101
maks. beholdertem- peratur °C	108	109	103	122
K-500-fraktion, g	767	873	1038	947
mm/Hg	5,0	4,9	4,9	4,7
damp, °C	97-101	96-102	93-102	101-106
maks. beholdertem- peratur °C	140	139,5	139	140
Vægt PSCl ₃ fjernet	381	359	320	304
Vægt PrSPSCl ₂ fjernet	718,8	829,8	988,5	906,4
Produktanalyse				
% PCl ₃	0,77	-	0,9	-
% PSCl ₃	1,15	1,57	2,13	2,59
% Pr ₂ S ₂	3,62	2,61	1,56	0,97
% PrSPSCl ₂	93,71	95,0	95,2	95,7
% (PrS) ₂ PCl	0,75	0,85	0,15	0,45
Udbytte af PrSPSCl ₂ i %	68,8	80,6	95,0	86,7
Kumulativt udbytte i %, beregnet på PrSH	-	80,6	87,9	87,5

Tabel II (fortsat)

Fremgangsmådecyklus	5	6	7
Anvendt mængde i g			
PrSH	381,0	383,0	388,0
K-310	-	-	-
PCl ₃	687,5	687,5	687,5
S	160	160	160
C	, recirkuleret		
PSCl ₃	360R	360R	360R
Anvendt mængde i gram-mol			
PCl ₃	5,000	5,000	5,000
PrSPCl ₂	-	-	-
(PrS) ₂ PCl	-	-	-
S	5,000	5,000	5,000
PSCl ₃	2,124	2,124	2,124
PrSH	5,003	5,030	5,095
Køgebetingelser			
Tid, timer	2,00	2,00	2,00
Temperatur i °C, middel	154	151	153
Destillation			
PSCl ₃ -fraktion, g	271	274	254
mm/Hg	10	10	10
Damp, °C	26-99	27-99	27-99
maks. beholdertemperatur °C	115	112	112
K-500-fraktion, g	1003	1046	1048,5
mm/Hg	5	5	4,8
Damp, °C	99,5-105,5	98-104,4	97-105
maks. beholdertemperatur, °C	140	140	140
Vægt PSCl ₃ fjernet	276	279	258
Vægt PrSPCl ₂ fjernet	957,4	987,2	983,7
Produktanalyse			
% PCl ₃	-	0,29	-
% PSCl ₃	3,15	3,73	4,43
% Pr ₂ S ₃	1,21	1,14	1,20
% PrSPCl ₂	95,45	94,4	93,8
% (PrS) ₂ PCl	0,19	0,4	0,37
Udbytte af PrSPCl ₂ i %	91,6	93,9	92,4
Kumulativt udbytte i %			
beregnet på PrSH	88,5	89,6	90,1

Tabel II (fortsat)

Fremgangsmådecyklus	8	9	10	11
Anvendt mængde i g				
PrSH	384,0	384,0	384,0	381,0
K-310	-	-	-	-
PCl ₃	756,5	756,5	756,5	687,5
S	160	160	176	160
C	recirkuleret			
PSCl ₃	324R	324R	324R	360R
Anvendt mængde gram-mol				
PCl ₃	5,502	5,502	5,502	5,000
PrSPCl ₂	-	-	-	-
(PrS) ₂ PCl	-	-	-	-
S	5,000	5,000	5,500	5,000
PSCl ₃	1,012	1,912	1,912	2,124
PrSH	5,043	5,043	5,043	5,135
Kogebetingelser				
Tid, timer	2,50	2,50	2,50	2,50
Temperatur i °C, middel	152	151	152	152,5
Destillation				
PSCl ₃ -fraktion, g	272	273	254	255
mm/Hg	10	10	10-5	10
Damp, °C	25-99	28-99	27-80	25-99
maks. beholdertemperatur °C	112	111	106	111
K-500-fraktion, g	1064	1113,5	1097	1138
mm/Hg	5,0	4,90	5,0	4,8
Damp, °C	97-103	99-109	87-106	97,5-104,8
maks beholdertemperatur °C	140	140	140	140
Vægt PSCl ₃ fjernet	388,5	280	346,1	316,8
Vægt PrSPSCl ₂ fjernet	987,5	1036,9	1020,9	1067,8
Produktanalyse				
% PCl ₃	-	0,12	-	-
% PSCl ₃	5,40	5,39	5,85	4,99
% Pr ₂ S ₂	1,30	0,69	0,36	0,64
% PrSPSCl ₂	92,8	93,12	93,06	93,83
% (PrS) ₂ PSCl	0,48	0,69	0,74	0,54
Udbytte af PrSPSCl ₂ i %	93,7	98,4	96,9	99,5
Kumulativt udbytte i % beregnet på PrSH	90,6	91,6	92,2	92,9
R = genanvendt PSCl ₃ + tilsætning				
Anmærkning: Umiddelbar dannelse af HCl i løbet af tilsætning af PrSH. Ophør af dannelse af HCl 0,25 timer efter fuldendt tilsætning.				
Tilsætningstemperatur for PrSH 20-30 °C.				

Tabel III

Fremstilling af PrSP(S)Cl_2 i én enkelt beholder.
 Alle reaktionsdeltagere er tilstede ved begyndelsen af PrSH -tilsætning

Fremgangsmådecyklus	1	2	3	4
Anvendt mængde, g				
C	70	recirkuleret		
S	240	160	160	160
PSCl_3	250	360	360	360
PCl_3	687,5	687,5	687,5	687,5
n- PrSH	385,0	380	382,5	383
Anvendt mængde i mol				
PCl_3	5,000	5,000	5,000	5,000
PrSH	5,056	5,062	5,023	5,030
S	7,500	5,000	5,000	5,000
PSCl_3	1,475	2,124	2,124	2,124
Temperatur $^{\circ}\text{C}$ ved PrSH -tilsætning	16-30	16-30	18-30	26-32
Tidsrum for PrSH -tilsætning i timer	0,33	0,25	0,33	0,25
Tidsforskel fra afslutning af PrSH -tilsætning til afslutning af HCl -dannelse	0,25	0,25	0,17	0,08
Tidsforskel fra afslutning af HCl -dannelse til kogebegyndelse	1,67	0,58	0,67	0,67
Kogetid	2,00	2,50	2,50	2,50
Kogetemperatur $^{\circ}\text{C}$	153	152	152	153
Vægt PSCl_3 -fraktion i g	182	256,7	271,8	216,7
Vægt produkt-fraktion i g	578,3	869	1068,9	976,7
Produktanalyse				
% PSCl_3	0,99	4,71	8,87	4,44
% PrSSPr	2,54	1,05	0,81	0,84
% PrSPSCl_2	94,77	92,4	89,61	94,0
% $(\text{PrS})_2\text{PSCl}$	0,76	0,45	0,72	0,74
Udbytte beregnet på PrSH , %	51,9	76,24	91,25	87,3
Kumulativt udbytte i %	51,9	63,9	73,0	76,5

P a t e n t k r a v .

1. Fremgangsmåde til fremstilling af S-alkylphosphor-
dichloriddithioat med den almene formel RSPCl_2 , hvori R er en
"S"

5 alkylgruppe med 1-6 carbonatomer, k e n d e t e g n e t ved,
at man

a) på i og for sig kendt måde omsætter en mercaptan
med formelen RSH, hvori R har ovennævnte betydning, med en til-
strækkelig mængde PCl_3 til i det væsentlige at overføre den
10 samlede mængde mercaptan til en blanding af RSPCl_2 , $(\text{RS})_2\text{PCl}$
og $(\text{RS})_3\text{P}$, hvori R har ovennævnte betydning,

b) omsætter denne blanding af trivalente thioestere
og eventuelt fra trin a tilstedeværende phosphortrichlorid
med tilstrækkeligt svovl i nærværelse af en sulfureringska-
15 talysator til at sulfurere eventuelt tilstedeværende phosphor-
trichlorid og til i det væsentlige at overføre den samlede mæng-
de trivalente thioestere til pentavalente thioestere med form-
lerne RSPCl_2 , $(\text{RS})_2\text{PSCl}$ og $(\text{RS})_3\text{PS}$, hvori R har ovennævnte be-
tydning,

20 c) omsætter de pentavalente thioestere med formlerne
 $(\text{RS})_2\text{PSCl}$ og $(\text{RS})_3\text{PS}$, hvori R har ovennævnte betydning, med en
tilstrækkelig mængde PSCl_3 til at omdanne dem til RSPCl_2 ,
hvori R har ovennævnte betydning, og

25 d) fører den uomsatte del af de di- og trisubstitue-
rede thioestere fra trin c tilbage til sulfurerings-
reaktionen.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t
ved, at alle trinene ved fremgangsmåden gennemføres i én og
samme reaktionsbeholder.

30 3. Fremgangsmåde ifølge krav 1 og 2, k e n d e t e g n e t ved, at alle nødvendige reaktionskomponenter til-
sættes straks ved fremgangsmådens begyndelse.

4. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 1-3, k e n d e t e g n e t ved, at sulfureringskatalysatoren føres til-
35 bage og genanvendes sammen med uomsatte reaktanter fra trin c.

5. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 1-4,
k e n d e t e g n e t ved, at reaktionstrin a gennemføres
ved temperaturer under 70°C , især under 35°C .

6. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 1-5, k e n d e t e g n e t ved, at det molære forhold mellem PCl_3 og mercaptan indstilles til mindst 1:1, fortrinsvis 3:1.
- 5 7. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 1-6, k e n d e t e g n e t ved, at man ved trin b fra start anvender et overskud af svovl på mindst 20 mol-%, fortrinsvis på 50 mol-%.

Fremdragne publikationer:

US patenter nr. 2943107, 3879500

Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie (1964) bind XII/2, side 682, 747-748.