



Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 12 o, 5/04

Zgłoszono: 09.VI.1967 (P 121 031)

Pierwszeństwo:

MKP C 07 f, 9/18

Opublikowano: 10.III.1971

UKD

Współtwórcy wynalazku: Romuald Malinowski, Bohdan Śledziński

Właściciel patentu: Instytut Przemysłu Organicznego, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania tionofosforanu 0,0-dwumetylo-0-2,5-dwuchloro-4-bromofenyloвого

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania tionofosforanu 0,0-dwumetylo-0-2,5-dwuchloro-4-bromofenyloвого (I) z chlorotionofosforanu 0,0-dwumetyloвого (II) i 2,5-dwuchloro-4-bromofenolu (III).

Związek I o zwyczajowej nazwie bromofos jest cennym preparatem owadobójczym o przedłużonym działaniu i o bardzo niskiej toksyczności dla organizmów stałocieplnych.

Znany dotychczas z opisów patentowych: NRF nr 1174104, W. Brytanii nr 956343 oraz belgijskiego opisu patentowego nr 625198 i praktycznie stosowany sposób wytwarzania związku I polega na reakcji związku II z zawieszoną w rozpuszczalniku organicznym solą sodową związku III w obecności bromku potasu jako katalizatora. Proces kondensacji związku II z solą związku III przebiega w tych warunkach dość wolno i dla osiągnięcia wysokiego stopnia przereagowania konieczne jest ogrzewanie mieszaniny reakcyjnej w ciągu 8 godzin w temperaturze 100°C. Mieszaninę poreakcyjną złożoną głównie z produktu I, rozpuszczalnika, chlorku sodowego oraz niewielkich ilości związków II, III i katalizatora filtruje się, przemywa rozcieńczonym roztworem wodorotlenku sodowego, suszy nad bezwodnym siarczanem sodowym i usuwa rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem. Surowy produkt otrzymany z wydajnością 95% poddaje się krystalizacji z metanolu przy czym wydajność produktu czystego

2

wynosi 85,6% w stosunku do użytego 2,5-dwuchloro-4-bromofenolu.

Wyżej opisany sposób wymaga stosowania łatwopalnych rozpuszczalników organicznych oraz ich regeneracji celem obniżenia kosztów produkcji. Niezbędne jest również stosowanie katalizatora dla zwiększenia szybkości reakcji. Istotną wadą jest także konieczność stosowania wysokiej, niekorzystnej dla tionofosforanów organicznych, temperatury kondensacji wynoszącej 100°C oraz długi czas trwania reakcji związku II i soli związku III wynoszący 8 godzin. W tych warunkach w wyniku procesów ubocznych tworzą się pewne ilości zanieczyszczeń, które nadają produktowi nieprzyjemny zapach, trudny do usunięcia nawet drogą rekrytalizacji produktu. Poza wymienionymi niedogodnościami dodatkowe utrudnienie stanowi konieczność przygotowywania bezwodnej soli związku III. Jak wiadomo fenolany sodowe sporządza się z alkoholu sodowego i fenolu w bezwodnym rozpuszczalniku organicznym, bądź też z wodnego roztworu ługu i fenolu z zastosowaniem następnie zabiegu usunięcia wody, np. drogą destylacji azeotropowej.

Niedogodności tych nie posiada sposób według wynalazku, polegający na kondensacji chlorotionofosforanu 0,0-dwumetyloвого i 2,5-dwuchloro-4-bromofenolu w środowisku wodnego roztworu środka wiążącego chlorowódor, korzystnie wodnego roztworu wodorotlenku potasowego lub sodowego.

Proces kondensacji prowadzi się przy silnym mie-

szaniu w temperaturze 30—80°C, korzystnie w temperaturze około 50°C. Środek wiążący chlorowodór wprowadza się do mieszaniny związków II i III z taką szybkością, aby pH środowiska reakcji utrzymywało się przez cały czas trwania procesu kondensacji w zakresie 7—9. Reakcja związku II i związku III przebiega w tych warunkach bardzo szybko i nie wymaga stosowania ani katalizatorów, ani rozpuszczalników organicznych. W ciągu 15—20 minut od momentu zakończenia wprowadzania środka wiążącego chlorowodór, co trwa 30—45 minut, reakcja kondensacji jest już praktycznie zakończona.

Proces kondensacji związków II i III można także prowadzić wkraplając przy silnym mieszaniu związek II do wodnego roztworu związku III w ługu potasowym lub sodowym.

Wydajności w tym przypadku są jednak niższe wskutek wzmożonej hydrolizy związku II w silnie alkalicznym wodnym środowisku mieszaniny reakcyjnej.

Jako środki wiążące chlorowodór stosuje się wodorotlenek potasowy lub sodowy, węglany metali ziem alkalicznych i inne związki o własnościach zasadowych.

Sposób według wynalazku pozwala prowadzić kondensację związków II i III z wysoką wydajnością około 90%, w temperaturze zbliżonej do temperatury topnienia związku I.

Sposób według wynalazku daje nieoczekiwany efekt wielkiego przyspieszenia reakcji kondensacji, pozwala wyeliminować całkowicie użycie rozpuszczalnika, eliminuje operację przyrządzania bezwodnego fenolanu sodowego i pozwala prowadzić kondensację w stosunkowo niskiej temperaturze.

Obniża to w sposób zasadniczy koszty wytwarzania związku I, zarówno surowcowe jak i robocizny i pozwala jednocześnie zwiększyć kilkakrotnie wydajność aparatury produkcyjnej.

Korzyści wynikające z zastosowania sposobu według wynalazku, w porównaniu do znanego dotychczas, typowego sposobu ilustruje zestawienie porównawcze:

Przykład. Do reaktora wyposażonego w szybkoobrotowe mieszadło, elektrodę połączoną z pehametrem, wkraplacz i termometr wprowadza się 242 g 2,5-dwuchloro-4-bromofenolu i 180 g chlorotiofosforanu dwumetylowego, podgrzewa do temperatury 40°C i silnie mieszając wkrapla się 240 g 25% wodnego roztworu wodorotlenku potasowego. Szybkość wkraplania ługu potasowego reguluje się tak, aby pH mieszaniny reakcyjnej przez cały czas trwania procesu kondensacji utrzymywało się w granicach 7—9 a temperatura mieszaniny reakcyjnej wynosiła około 50°C.

Po wdropleniu całej ilości ługu potasowego, co trwa około 45 minut zawartość reaktora miesza się jeszcze w ciągu 20 minut w tej samej temperaturze, a następnie dodaje 200 g 3% wodnego roztworu ługu potasowego, miesza w ciągu 5 minut i rozdziela.

Zestawienie

Warunki prowadzenia procesu	Według opisu patentowego NRF nr 1174104	Według wynalazku
Czas reakcji kondensacji	8 godzin	1 godzina
Oddestylowywanie rozpuszczalnika z mieszaniny poreakcyjnej	do około 6 godzin	—
Katalizator	potrzebny	niepotrzebny
Środowisko reakcji	chlorobenzen	woda
Regeneracja rozpuszczalnika	tak	nie
Przyrządzanie bezwodnego fenolanu sodu	tak	nie
Wydajność produktu surowego	95%	93%
Wydajność produktu czystego po krystalizacji	85,6%	87%

Warstwę organiczną przemywa się jeszcze dwukrotnie wodą o temperaturze około 55°C porcjami po 100 ml i suszy pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze około 60°C. Otrzymuje się 340 g surowego produktu w postaci prawie bezbarwnego, powoli krzepnącego oleju, co stanowi 93% wydajności w przeliczeniu na użyty do reakcji 2,5-dwuchloro-4-bromofenol.

Po krystalizacji z metanolu otrzymuje się 320 g czystego produktu w postaci bezbarwnych kryształów o temperaturze topnienia 51,5—53°C i współczynnika załamania światła $n_D^{20} = 1,5655$. Wydajność produktu czystego wynosi 87% w przeliczeniu na użyty 2,5-dwuchloro-4-bromofenol.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania tionofosforanu 0,0-dwumetylo-0-2,5-dwuchloro-4-bromofenyloвого z chlorotiofosforanu 0,0-dwumetylowego i 2,5-dwuchloro-4-bromofenolu **znamienny tym**, że kondensację chlorotiofosforanu 0,0-dwumetylowego i 2,5-dwuchloro-4-bromofenolu, prowadzi się w środowisku wodnego roztworu środka wiążącego chlorowodór, korzystnie w wodnym roztworze wodorotlenku potasowego lub sodowego.

2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że wodny roztwór środka wiążącego chlorowodór wprowadza się z taką szybkością, aby pH środowiska mieszaniny reakcyjnej przez cały czas trwania procesu kondensacji wynosiło 7—9.

3. Sposób według zastrz. 1, 2 **znamienny tym**, że proces kondensacji prowadzi się w temperaturze 30—80°C, korzystnie w temperaturze 50°C.