

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

197293
(11) (B2)



URAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

- (22) Přihlášeno 10 06 77
(21) (PV 3839-77)
(32) (31) (33) Právo přednosti od 14 06 76
(695667) Spojené státy americké
(40) Zveřejněno 31 07 79
(45) Vydáno 15 02 83

(51) Int. Cl.³
C 07 D 339/00

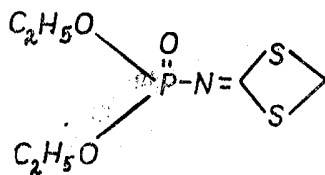
- (72)
Autor vynálezu REGER DAVID WILLIAM, TRENTON,
GARBER MURRAY a
LONG DON WESLEY, LAWRENCEVILLE (Sp. st. a.)
(73)
Majitel patentu AMERICAN CYANAMID COMPANY, WAYNE (Sp. st. a.)

(54) Způsob přípravy 2-dialkoxyfosforylimino-1,3-dithietanu

1

Vynález se týká způsobu výroby 2-dialkoxyfosforylimino-1,3-dithietanu.

V USA-patentovém spise č. 3 470 207 byl popsán kontaktní a systemický pesticid, mající široké spektrum účinnosti, který je tvořen 2-diethoxyfosforylimino-1,3-dithietanem vzorce



dále také způsob výroby této sloučeniny. Způsob použití této sloučeniny je popsán zase v USA-patentovém spise č. 3 470 207. Meziprodukt výše uvedeného postupu, tj. diethoxyfosforyldithiokarbamat a také způsob jeho výroby jsou popsány v USA-patentovém spise č. 3 476 837.

Je známo, že pesticid výše uvedeného vzorce je účinný při kontrole půdních nematodů, zejména při kontrole hálčátka hálovtorného (*Meloidogyne incognita*).

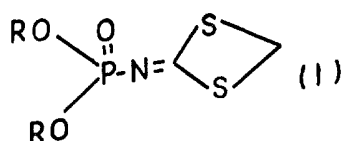
Zatímco příprava 2-diethoxyfosforylimino-1,3-dithietanu o sobě známým způsobem v laboratorním měřítku poskytuje uspokojivé výsledky, je bohužel tento způsob zcela ne-

2

vhodný pro výrobu uvedené sloučeniny ve větším, například provozním měřítku. Nicméně je vzhledem k výše uvedenému způsobu použití 2-diethoxyfosforylimino-1,3-dithietanu důležité vyrábět tuto sloučeninu ve velkém a hlavně ekonomicky.

Nyní bylo nově zjištěno, že 2-diethoxyfosforylimino-1,3-dithietan výše uvedeného vzorce může být připraven ve velkém s uspokojivým výtěžkem novým způsobem podle vynálezu. Tento způsob je zcela integrovaným postupem. Výrazem „zcela integrovaný postup“ se zde rozumí, že jednotlivé reakční stupně vedoucí k požadovanému produktu obecného vzorce I jsou sloučeniny do jediného kontinuálního sledu vzájemně na sebe navazujících reakcí, přičemž odpadá potřeba izolace a čišťení meziproduktů, resultujících z jednotlivých reakcí. Reakční směs obsahující uvedený meziprodukt společně s vedlejšími produkty a nečistotami, vzniklými při uvedené reakci, se jako taková bezprostředně použije v následujícím reakčním stupni.

Předmětem vynálezu je způsob výroby 2-dialkoxyfosforylimino-1,3-dithietanu obecného vzorce I



ve kterém

R znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy, jehož podstata spočívá v tom, že se v prvním stupni uvede v reakci 1 molární ekvivalent sloučeniny obecného vzorce II



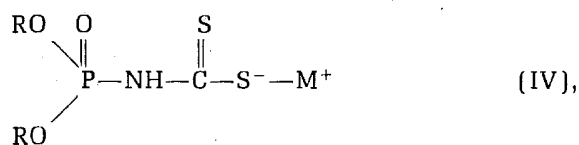
ve kterém

R má výše uvedený význam, s 1 až 1,1 molárního ekvivalentu bezvodého thiokyanátu, zvoleného ze skupiny zahrnující thiokyanát sodný, thiokyanát draselný a thiokyanát amonný, při teplotě 5 až 30 °C za vzniku sloučeniny obecného vzorce III



ve kterém

R má výše uvedený význam, načež se ve druhém stupni uvede v reakci 1 molární ekvivalent sloučeniny obecného vzorce III s 1,1 až 1,2 molárního ekvivalentu kyselého siřníku, zvoleného ze skupiny zahrnující kyselý siřník sodný, kyselý siřník draselný a kyselý siřník amonný, ve vodném prostředí při teplotě 5 až 30 °C za vzniku sloučeniny obecného vzorce IV



ve kterém

R má výše uvedený význam a M znamená sodík, draslík nebo amonium, a 1 molární ekvivalent této sloučeniny obecného vzorce IV se ve třetím stupni uvede v reakci s 1 až 2 molárními ekvivalenty methylenhalogenidu, zvoleného ze skupiny zahrnující methylenbromid a methylenjodid ve vodném prostředí při teplotě 25 až 45 °C a hodnotě pH 5 až 8, načež se izoluje sloučenina obecného vzorce I.

Ve druhém stupni se s výhodou uvede v reakci s kyselým siřníkem reakční směs rezultující z prvního stupně a obsahující slou-

čeninu obecného vzorce III a ve třetím stupni se uvede v reakci s methylenhalogenidem reakční směs rezultující z druhého stupně a obsahující sloučeninu obecného vzorce IV.

Ve třetím stupni se s výhodou přidá do vodného prostředí 0,1 až 5 hmot. % neionogenního povrchově aktivního činidla, zvoleného ze skupiny zahrnující ethylenoxidové kondenzáty, polyoxyethylenové kondenzáty a polyoxyethylen-polyoxypropylenové kondenzáty, vztaženo na hmotnost reakční směsi.

Při způsobu podle vynálezu může být dále s výhodou použito v prvním stupni thiokyanátu sodného a teploty 15 až 25 °C, ve druhém stupni se použije kyselého siřníku sodného a teploty 15 až 25 °C a ve třetím stupni se použije methylenbromidu, teploty 30 až 40 °C a hodnoty pH 6 až 7, přičemž se do vodného prostředí ve třetím stupni přidá 0,5 až 1,5 hmot. % polyoxyethylen-polyoxypropylenového kondenzátu, vztaženo na hmotnost reakční směsi.

V prvním stupni se s výhodou použije sloučeniny obecného vzorce II, ve kterém R znamená ethylovou skupinu.

Ve třetím stupni se s výhodou udržuje hodnota pH v rozmezí 6 až 7.

Způsob podle vynálezu může být rovněž s výhodou prováděn tak, že se v prvním stupni přidá sloučenina obecného vzorce II k bezvodému thiokyanátu v inertním rozpouštědle, zvoleném ze skupiny zahrnující benzen, toluen, xylén, ethylendichlorid, chloroform, methylenchlorid a methylenbromid, a získaná směs se míchá při teplotě 5 až 30 °C, načež se takto získaná reakční směs přidá ve druhém stupni k vodnému roztoku kyselého siřníku a takto získaná dvofázová směs se míchá při teplotě 5 až 30 °C, načež se vodná fáze oddělí a přidá se ve třetím stupni k methylenhalogenidu ve vodném prostředí, ke kterému se přidá vodný roztok báze, zvoleného ze skupiny zahrnující hydroxid sodný, hydroxid draselný, hydroxid amonný, uhličitán sodný, uhličitán draselný, kyselý uhličitán sodný a kyselý uhličitán draselný, k udržení hodnoty pH reakční směsi v rozmezí 5 až 8.

Přitom je výhodné ve třetím stupni k vodnému prostředí, obsahujícímu methylenhalogenid, přidat bezprostředně před přidáním vodné fáze z druhého stupně a vodného roztoku báze 0,1 až 5 hmot. % neionogenního povrchově aktivního činidla, zvoleného ze skupiny zahrnující ethylenoxidové kondenzáty, polyoxyethylenové kondenzáty a polyoxyethylen-polyoxypropylenové kondenzáty, vztaženo na hmotnost reakční směsi.

S výhodou se přitom v prvním stupni použije sloučeniny obecného vzorce II, ve kterém R znamená ethylovou skupinu, thiokyanátu sodného v toluenu a teploty 15 až 25 °C, ve druhém stupni se použije kyselého siřníku sodného a teploty 15 až 25 °C a ve třetím stupni se použije methylenbromidu, 0,5 až 1,5 hmot. % polyoxyethylen-polyoxypro-

pylenového kondenzátu, teploty 30 až 40 °C a hodnoty pH v rozmezí 6 až 7.

Způsob podle vynálezu bude v následující části popisu detailněji popsán a schematicky znázorněn reakčním schématem, přičemž bude jako výchozí reakční složky použito příkladmo diethoxyfosforylchloridu.

Stupeň 1

Jeden molární ekvivalent diethoxyfosforylchloridu obecného vzorce II se uvede v reakci s 1 až 1,2 molárního ekvivalentu thiokyanátu sodného, thiokyanátu draselného nebo thiokyanátu amonného při teplotě 5 až 30 °C, s výhodou 15 až 25 °C, po dobu 2 až 4 hodin za vzniku diethoxyfosfynylisothiokyanátu obecného vzorce III. Tato reakce je mírně exothermní; je však snadno regulovatelná v chladicí lázni.

Výše uvedená reakční směs, obsahující isothiokyanát obecného vzorce III, se bezodkladně a bez izolace uvedeného produktu použije v následujícím stupni.

Stupeň 2

Reakční směs z předcházejícího stupně 1, obsahující isothiokyanát obecného vzorce III, se pomalu přidá k vodnému roztoku 1,1 až 1,2 molárního ekvivalentu kyselého sirníku sodného, kyselého sirníku draselného nebo kyselého sirníku amonného při teplotě 5 až 30 °C, s výhodou při teplotě 15 až 25 °C. Tato reakce je exothermní, avšak dobře kontrolovatelná na chladicí lázni. Reakce proběhne velmi rychle, tj. asi 10 až 15 minut po přidání reakční směsi ze stupně 1. Rezultující reakční směs ze stupně 2, obsahující diethoxyfosfynylthiokarbamat obecného vzorce IV, se použije v posledním stupni způsobu podle vynálezu.

Stupeň 3

1 až 2 molární ekvivalenty, s výhodou 1 až

1,3 molárního ekvivalentu, methylenhalogenidu, jakým je methylenbromid nebo methylenjodid, se přidá, popřípadě přidají k vodnému reakčnímu prostředí ze stupně 2, obsahujícímu diethoxyfosfynylthiokarbamat sodný (draselný nebo amonný) obecného vzorce IV.

K uvedené reakční směsi může být popřípadě přidáno neionogenní povrchově aktivní činidlo, jakým je například ethylenoxidový kondenzát, polyoxyethylenový kondenzát, polyoxyethylenpolyoxypropylenový kondenzát a podobně, v množství 0,1 až 5 hmotnostních procent, s výhodou 0,5 až 1,5 hmotnostních procent, vztaženo na hmotnost reakční směsi.

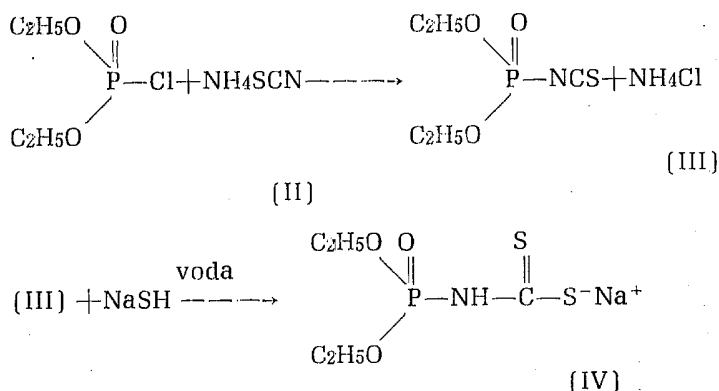
Teplota dvoufázové směsi se nastaví na 25 až 45 °C, s výhodou na 28 až 40 °C. Reakční směs se při výše uvedené teplotě míchá, přičemž, jakmile reakce započne, sníží se hodnota pH reakční směsi v důsledku tvorby halogenvodíkové kyseliny (HBr nebo HI) v reakční směsi.

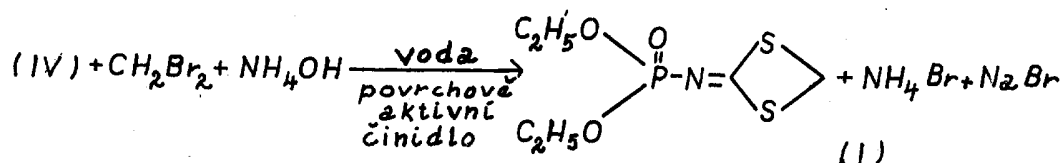
K udržení hodnoty pH v rozmezí mezi 5 a 8, s výhodou mezi 6 a 7, se může popřípadě přidat vodný hydroxid amonný nebo jiná vhodná báze, jakou je například hydroxid sodný, hydroxid draselný, uhličitán sodný, uhličitán draselný a podobně, čímž se sníží na minimum ztráty, ke kterým by jinak došlo v důsledku rozkladu meziproduktů a/nebo produktu.

Za výše uvedených podmínek reakce proběhne za asi 2 až 5 hodin, přičemž rezultující 2-diethoxyfosfynylimino-1,3-dithietan je přítomen ve vodném prostředí, jelikož organická fáze, obsahující methylenhalogenidovou reakční složku, se spotřebuje během reakce.

Takto získaný produkt obecného vzorce I se extrahuje z vodného prostředí pomocí vhodného rozpouštědla, načež se izoluje případným odstraněním rozpouštědla.

Výše uvedený sled reakcí může být graficky znázorněn následujícím způsobem:





Do 1 stupně 1 výše popsaného zcela integrovaného postupu se s výhodou zavede i neztí organické rozpouštědlo, jakým je například benzen, toluen, xylén, ethylendichlorid, chloroform, methylenchlorid a methylenbromid. Tato zdánlivě malá změna má významné důsledky v provozním měřítku.

Výše specifikované thiokyanáty jsou hygroskopické a mají tedy tendenci absorbovat vlhkost ze vzduchu v době, kdy jsou předloženy do reaktoru, obsahujícího diethoxyfosforylchloridovou reakční složku; proto by normálně bylo třeba ochranné vrstvy inertního plynu, jakým je například dusík. Takovéto uspořádání však vyžaduje speciální přivádění reakčních složek do reaktoru, respektive speciální vybavení k tomuto účelu, neboť již přítomnost i malého množství vody významně snižuje celkový výtěžek, dosažený při uvedeném postupu. Použití jednoho z výše uvedených rozpouštědel umožní rychle zavést thiokyanát do reaktoru při jeho minimálním vystavení účinku vzduchu, načež toto rozpouštědlo potom slouží jako ochranná kapalná vrstva, bránící uvedenému thiokyanátu absorbovat vlhkost ze vzduchu. V tomto případě není potřeba použít výše požadovaného speciálního zařízení pro přivádění thiokyanátu do reaktoru; rovněž se ušetří inertní plyn, který se do reaktoru jinak zavádí během přivádění thiokyanátu do reaktoru.

Použití rozpouštědla rovněž umožní přidání diethoxyfosforylchloridu (jedovatá kapalina) v uzavřeném systému k míchané kaši bezvodého thiokyanátu a jelikož následující reakce je exotermní, ovládá se tato exotermní reakce snadněji nastavením přídatku uvedeného fosforylchloridu na požadovanou rychlost.

Uvedené rozpouštědlo rovněž slouží jako inertní ředidlo; použitím tohoto ředidla se dosáhne toho, že se jinak hustá reakční směs míchá, homogenizuje a čerpá. V tomto případě pak není zapotřebí použít speciálního výkonného míchacího a čerpacího zařízení, v důsledku čehož se dosáhne energetických úspor.

Bylo zjištěno, že při přítomnosti uvedeného rozpouštědla ve stupni 2 nedochází k nepříznivému ovlivňování výtěžku uvedeného stupně; protože se uvedené rozpouštědlo odděluje od vodné fáze druhého stupně v okamžiku, kdy reakce druhého stupně je již ukončena, dochází při uvedeném oddělení rozpouštědla také k oddělení nečistot rozpustných v uvedeném rozpouštědle, které jsou přítomny v reakční směsi.

Při výhodném způsobu provedení způsobu podle vynálezu zahrnuje tento způsob následující detailněji specifikované stupně:

K míchané kaši 1 až 1,1 molárního ekvivalentu bezvodého thiokyanátu sodného, draselného nebo amonného v asi 50 až 100 ml rozpouštědla, jakým je například benzen, toluen, xylén, ethylendichlorid, chloroform, methylenchlorid nebo methylenbromid, se přidá jeden molární ekvivalent diethoxyfosforylchloridu obecného vzorce II při teplotě 5 až 30 °C, s výhodou při teplotě 15 až 25 °C, načež se reakční směs míchá po dobu 2 až 4 hodin za vzniku diethoxyfosforylisothiokyanátu obecného vzorce III. Reakce je slabě exotermní; tato exotermní reakce se snadno kontroluje nastavením rychlosti přídatku uvedeného fosforylchloridu nebo použitím chladicí lázně, anebo kombinací obou uvedených metod.

Výše uvedená směs, obsahující diethoxyfosforylisothiokyanát, se potom pomalu přidá k vodnému roztoku 1,1 až 1,2 molárního ekvivalentu kyselého siřníku sodného, kyselého siřníku draselného nebo kyselého siřníku amonného při teplotě 5 až 35 °C, s výhodou při teplotě 25 až 30 °C. Reakce, která následuje, je velmi rychlá; je ukončena asi 10 až 15 minut po přidání reakční směsi (ze stupně 1). Potom se fáze tvořená rozpouštědlem takto získané dvoufázové reakční směsi oddělí od vodné fáze; tato fáze se buď odvádí jako odpad, nebo se z ní regeneruje rozpouštědlo za účelem opětovného použití.

Vodná fáze obsahující diethoxyfosforyldithiokarbamat se použije ve finálním stupni následujícím způsobem:

1 až 2 molární ekvivalenty, s výhodou 1 až 1,3 molárního ekvivalentu methylenhalogenidu, jakým je methylenbromid a methylenjodid, se smísí se stejným objemem vody, dále se ke směsi přidá neionogenní povrchově aktivní činidlo, jakým je například ethylenoxidový kondenzát, polyoxyethylenový kondenzát a polyoxyethylenpolyoxypropylenový kondenzát, které jsou obchodně dostupné pod obchodním označením Pluronic, vyráběný firmou Wyandotte-BASF, a to v množství 0,1 až 5 hmotnostních procent, vztaženo na celkovou hmotnost reakční směsi.

Teplota míchané dvoufázové směsi se nastaví na 25 až 45 °C, s výhodou na 30 až 35 stupňů Celsia. Bezprostředně potom se k uvedené reakční směsi přidá 25 objemových procent vodného roztoku dithiokarbamátu obecného vzorce IV, získaného ve výše uvedeném reakčním stupni.

V okamžiku začátku reakce začíná hodno-

ta pH reakční směsi pomalu stoupat a když dosáhne hodnoty v rozmezí 5 až 8, s výhodou hodnoty 6 až 7, přidává se k reakční směsi báze, zvolená ze skupiny, zahrnující hydroxid amonný, hydroxid draselný, hydroxid sodný, uhličitan sodný, uhličitan draselný a podobně, rychlostí nezbytnou k udržení hodnoty pH ve vymezeném rozmezí; báze se přidává ve formě vodného roztoku.

Potom se přidává zbývající dithiokarbamatový roztok; roztok se přidává kontrolovanou rychlostí k udržení stálé spotřeby báze a za chlazení, nezbytného k udržení teploty v rozmezí 25 až 45 °C, s výhodou v rozmezí 30 až 35 °C. K reakční směsi se popřípadě přidává ještě dodatečné množství báze k udržení hodnoty pH ve vymezeném rozmezí až do ukončení reakce. Reakční doba činí 2 až 6 hodin, obvykle 3 až 5 hodin.

Po ukončení reakce se reakční směs ochladí a organická fáze se oddělí. Vodná fáze se promyje rozpouštědlem, zvoleným ze skupiny rozpouštědel, která byla uvedena výše.

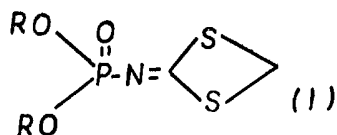
Organická fáze a promývací rozpouštědlo se potom spojí a k takto sloučené fázi se přidá přibližně stejný objem vody, načež se hodnota pH rezultující dvofázové směsi nastaví na 8 a tato směs se míchá po dobu 30 minut. Organická fáze se potom oddělí.

Vodná fáze se promyje rozpouštědlem, zvoleným ze skupiny, která byla uvedena výše; rezultující promývací rozpouštědlo se potom sloučí s organickou fází. Produkt obecného vzorce I se izoluje odstraněním uvedené organické fáze za vakua.

Výše popsaným způsobem se dosáhne výtěžku 65 až 75 % teoretického výtěžku.

Nahrazením methylenbromidu bromchlor-methanem ve výše uvedeném integrovaném způsobu podle vynálezu se dosáhne významného snížení výtěžku 2-diethoxyfosfynylimino-1,3-dithietanu; stejně je tomu při nahrazení methylenjodidu bromchlormethanem.

Novým způsobem podle vynálezu mohou být s výhodou připraveny analogy obecného vzorce I



ve kterém

R je zvolen ze skupiny, zahrnující methyl, isopropyl, n-butyl, a jejich isomery.

2-Diethoxyfosfynylimino-1,3-dithietanové nematocidy mohou být formulovány obvyklým způsobem jakožto kapalné nebo emulgovatelné koncentráty, smáčitelné prášky, popraše, poprašové koncentráty a granule.

V následující části popisu bude vynález blíže vysvětlen formou příkladů provedení,

které však vlastní rozsah vynálezu nikterak neomezuji.

Příklad 1

Bezvodý thiokyanát amonný (67 g; 0,88 molu) se během 10 minut za míchání a při teplotě 5 °C přidá k diethoxyfosforylchloridu (138 g; 0,80 molu). Následující reakce je exotermní, přičemž se teplota reakční směsi udržuje pod 25 °C pomocí ledové lázně.

Rezultující kaše se nechá ohřát na teplotu 25 °C, načež se míchá po dobu 4 hodin. Kaše se potom ochladí na teplotu 5 °C a promývá 3 minuty chladnou vodou (170 ml), načež se vodná fáze oddělí a odvádí jako odpad.

Diethoxyfosfynylisokyanát, získaný ve výše uvedeném stupni, se potom pomalu přidá k roztoku monohydrátu kyselého siřičku sodného (74 g; 1 mol) ve vodě (200 ml) při teplotě 5 °C. Následující reakce je rovněž exotermní, přičemž se teplota reakční směsi udržuje pod 25 °C kontrolou rychlosti přidávání isothiokyanátu.

Rezultující kaše diethoxyfosfynylidithiokarbamátu sodného se míchá po dobu dalších 10 minut při teplotě 15 až 20 °C od okamžiku, kdy bylo ukončeno přidávání isothiokyanátu.

Neicnogenní polyoxyethylen-polyoxypropylenové povrchově aktivní činidlo Pluronic L-62 (3 g) se přidá k dithiokarbamatové kaši a pH systému se nastaví na hodnotu z rozmezí 7,7 až 6 koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou (8,5 ml). Ke kaši se potom přidá methylenbromid (139,1 g, 0,80 molu). Reakční směs se potom míchá při teplotě 25 až 27 °C, přičemž se popřípadě přidá roztok (15%ní) hydroxidu amonného k udržení pH na hodnotě 6. Reakce probíhá po dobu 285 minut, přičemž se celkem přidalo 107 ml 15%ního hydroxidu amonného.

Organická fáze se oddělí a vodná fáze se promyje toluenem (2×50 ml), načež se toluenová promývací frakce spojí s organickou fází. Takto sloučená frakce se promyje nasyceným vodným roztokem kyselého uhličitanu sodného (3×100 ml). Sloučené promývací roztoky kyselého uhličitanu sodného se zase promyjí toluenem (50 ml) a toluenová vrstva se přidá k výše uvedené organické fázi. Organická fáze se odpaří do konstantní hmotnosti za vzniku 139,3 g (výtěžek 62,3 g) požadovaného produktu.

Nahrazením diethoxyfosforylchloridu ve výše uvedeném postupu podle vynálezu

dimethoxyfosforylchloridem,
di-n-propoxyfosforylchloridem,
diisopropoxyfosforylchloridem,
di-n-butoxyfosforylchloridem a
di-terc.butoxyfosforylchloridem

se získá

2-diethoxyfosfynylimino-
-1,3-dithietan,

2-di-n-propoxyfosfynylimino-
-1,3-dithietan,

2-diisopropoxyfosfynylimino-
-1,3-dithietan,

2-di-n-butoxyfosfynylimino-
-1,3-dithietan a

2-di-terc-butoxyfosfynylimino-
-1,3-dithietan.

Příklad 2

K míchané kaši bezvodého thiokyanátu sodného (68,1 g; 0,84 molu) v toluenu (64 mililitrů) se při teplotě 20 °C přidá diethoxyfosforylchlorid (138 g; 0,80 molu). Po ukončení uvedeného přídatku se reakční směs míchá při teplotě 25 °C po dobu 3 hodin.

Diethoxyfosfynylisothiokyanát, získaný výše uvedeným postupem, se přidá během jedné hodiny k roztoku monohydrátu kyselého sírníku sodného (74 g; 1 mol) ve vodě (200 mililitrů).

Následující reakce je exotermní. Teplota reakční směsi se udržuje v rozmezí 20 až 30 °C. Po ukončení uvedeného přídatku se teplota nastaví na 30 °C, načež se toluenová fáze oddělí z dvoufázové směsi; toluenová fáze se odvede jako odpad.

Do reakční nádoby se předloží voda (72 mililitrů), methylenbromid (180 g; 104 molů) a 3 g Pluronic-u L-62 (tj. polyoxyethylen-polyoxypropylenový kondenzát, vyráběný firmou Wyandotte-BASF). Teplota reakční směsi se nastaví na teplotu 35 °C, načež se k reakční směsi přidá 25 % vodného dithiokarbamatového roztoku, získaného ve výše uvedeném stupni.

Hodnota pH reakční směsi klesne během jedné hodiny na 6,5. K udržení hodnoty pH reakční směsi v rozmezí 6 a 7 se k reakční směsi přidá koncentrovaný roztok hydroxidu amonného. Reakce se udržuje periodickým přidáváním 15 až 20 % vodného roztoku dithiokarbamátu k reakční směsi a následným přidáním koncentrovaného roztoku hydroxidu amonného k udržení hodnoty pH v rozmezí mezi 6 a 7. Reakční doba je rovna 3 hodinám a 10 minutám.

Reakční směs se potom ochladí na teplotu 25 °C a organická fáze se oddělí. Vodná fáze se promyje toluenem (200 ml) a potom odvede jako odpad. Výše uvedená organická fáze a toluenový promývací roztok se recyklují do reakční nádoby.

Přidá se voda (250 ml) a pH dvoufázového systému se nastaví na hodnotu 8 roztokem hydroxidu amonného, načež se rezultující směs míchá po dobu 30 minut. Organická fáze se potom oddělí. Vodná fáze se promyje toluenem (160 ml). Organická fáze a toluenový promývací roztok se sloučí a takto sloučená frakce se destiluje k odehnání rozpouštědla a k dosažení konstantní hmotnosti; destilace se provádí za vakua. Bylo získáno 163,3 g požadovaného produktu, což představuje výtěžek 75 %.

Příklady 3 až 8

V těchto příkladech bude ilustrován vliv změny hodnoty pH ve stupni 3 na výtěžky 2-diethoxyfosfynylimino-1,3-dithietanu bez použití povrchově aktivního činidla.

Postup podle příkladu 1 se opakuje ve všech detailech s tou výjimkou, že se ve stupni 3 nepoužije povrchově aktivního činidla a že rozpouštědlem je směs acetonu: voda (1:10).

V následující tabulce I jsou uvedeny jednak změny uvažovaných proměnných a tomu odpovídající výsledky.

Tabulka I

Příklad	Aceton/voda poměr v ml	pH ve třetím stupni	Výtěžek produktu v %
3	20:200	5	47,9
4	20:200	6	59,8
5	0:200	6	57,7
6	20:200	7	53,7
7	20:200	8	41,58
8	20:200	10	méně než 10

Z výše uvedené tabulky je zřejmé, že se optimálních výsledků dosáhne v rozmezí hodnoty pH 6 až 7.

Příklad 9

V tomto příkladě provedení bude ilustrována příprava 2-diethoxyfosfynylimino-1,3-

-dithietanu zcela integrovaným způsobem bez použití povrchově aktivního činidla.

K míchané kaši bezvodého thiokyanátu sodného (68,1 g; 0,84 molu) v toluenu (64 mililitrů) se při teplotě 20 °C přidá během časového intervalu jedné hodiny diethoxyfosforylchlorid (138 g; 0,8 molu). Po ukon-

čení tohoto přídatku se reakční směs míchá při teplotě 25 °C po dobu 2,5 hodiny.

K roztoku monohydrátu kyselého sirníku sodného (74 g; 1 mol) ve vodě (200 ml) se při teplotě 15 až 25 °C přidá během časového intervalu jedné hodiny diehoxyfosfynylisothiokyanát, získaný výše uvedeným postupem. Následující reakce je exotermní. Teplota reakční směsi se udržuje mezi 15 až 25 °C. Po ukončení uvedeného přídatku se teplota nastaví na 30 °C, dvoufázová směs se rozdělí a toluenová fáze se odvádí jako odpad.

Do reakční nádoby se vloží voda (72 ml) a methylenbromid. Teplota reakční směsi se nastaví na 35 °C a k reakční směsi se přidá 25 % vodného dithiokarbamatového roztoku, získaného ve výše popsaném stupni.

Po uplynutí jedné hodiny klesne pH směsi na hodnotu 6,5. Ke směsi se přidá koncentrovaný roztok hydroxidu amonného k udržení hodnoty pH reakční směsi v rozmezí mezi 6 a 7. Reakce se udržuje periodickým přidáváním 15 až 20 % vodného roztoku dithiokarbamátu k reakční směsi a následným přidáním koncentrovaného roztoku hydroxidu amonného k udržení hodnoty reakční směsi v rozmezí mezi 6 a 7.

Po ukončení reakce se reakční směs ochladí na teplotu 25 °C a organická fáze se oddělí. Vodná fáze se promyje toluenem (200 ml) a potom se odvede jako odpad.

Výše uvedená organická fáze a toluenový promývací roztok se recyklují do reakční nádoby. Přidá se voda (250 ml) a hodnota pH dvoufázového systému se nastaví na hodnotu 8 roztokem hydroxidu amonného, načež se reakční směs míchá po dobu 30 minut. Organická fáze se potom oddělí a destiluje za vakua ke konstantní hmotnosti; získá se přitom požadovaný produkt v dobrém výtěžku.

Příklad 10

Postup podle příkladu 9 se opakuje se všemi detaily s výjimkou, že se finální stupeň (tj. kondenzace dithiokarbamátu s methylenbromidem) provádí při teplotě 40 °C. Získá se požadovaný produkt v dobrém výtěžku.

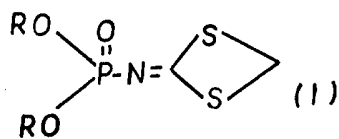
Výsledky, získané v příkladech provedení 9 a 10, jsou shrnuty v následující tabulce II.

Tabulka II

Příklad	Teplota třetího stupně [°C]	Produkt (g)	Čistota (%)	Výtěžek (%)
9	35	146,6	85,7	65,2
10	40	144,2	85,8	64,1

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob přípravy 2-dialkoxyfosfynylimino-1,3-dithietanu obecného vzorce I



ve kterém

R znamená alkylovou skupinu s 1 až 4 uhlíkovými atomy, vyznačený tím, že se v prvním stupni uvede v reakci 1 molární ekvivalent sloučeniny obecného vzorce II



ve kterém

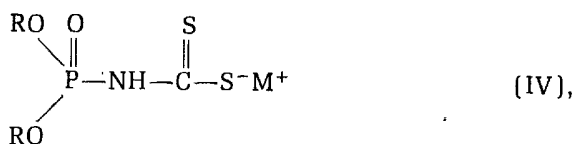
R má výše uvedený význam, s 1 až 1,1 molárního ekvivalentu bezvodého thiokyanátu, zvoleného ze skupiny zahrnující thiokyanát sodný, thiokyanát draselný a thiokyanát amonný, při teplotě 5 až 30 °C za vzniku sloučeniny obecného vzorce III



ve kterém

R má výše uvedený význam,

načež se ve druhém stupni uvede v reakci 1 molární ekvivalent sloučeniny obecného vzorce III s 1,1 až 1,2 molárního ekvivalentu kyselého sirníku, zvoleného ze skupiny zahrnující kyselý sirník sodný, kyselý sirník draselný a kyselý sirník amonný, ve vodném prostředí při teplotě 5 až 30 °C za vzniku sloučeniny obecného vzorce IV



ve kterém

R má výše uvedený význam a

M znamená sodík, draslík nebo amonium,

a 1 molární ekvivalent této sloučeniny obecného vzorce IV se ve třetím stupni uvede v reakci s 1 až 2 molárními ekvivalenty methylenhalogenidu, zvoleného ze skupiny zahrnující methylenbromid a methylenjodid, ve vodném prostředí při teplotě 25 až 45 °C a hodnotě pH 5 až 8, načež se izoluje sloučenina obecného vzorce I.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se ve druhém stupni uvede v reakci s kyselým sirníkem reakční směs, rezultující z prvního stupně a obsahující sloučeninu obecného vzorce III a ve třetím stupni se uvede v reakci s methylenhalogenidem reakční směs, rezultující z druhého stupně a obsahující sloučeninu obecného vzorce IV.

3. Způsob podle bodů 1 a 2, vyznačený tím, že se ve třetím stupni přidá do vodného prostředí 0,1 až 5 hmot. % neionogenního povrchově aktivního činidla, zvoleného ze skupiny zahrnující ethylenoxidové kondenzáty, polyoxyethylenové kondenzáty a polyoxyethylen-polyoxypropylenové kondenzáty, vztaženo na hmotnost reakční směsi.

4. Způsob podle bodů 1 až 3, vyznačený tím, že se v prvním stupni použije thiokyanátu sodného a teploty 15 až 25 °C, ve druhém stupni se použije kyselého sirníku sodného a teploty 15 až 25 °C a ve třetím stupni se použije methylenbromidu, teploty 30 až 40 °C a hodnoty pH 6 až 7, přičemž se do vodného prostředí ve třetím stupni přidá 0,5 až 1,5 hmot. % polyoxyethylen-polyoxypropylenového kondenzátu, vztaženo na hmotnost reakční směsi.

5. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se v prvním stupni použije sloučeniny obecného vzorce II, ve kterém R znamená ethylovou skupinu.

6. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se ve třetím stupni udržuje hodnota pH 6 až 7.

7. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se v prvním stupni přidá sloučenina obecného vzorce II k bezvodnému thiokyanátu v inertním rozpouštědle, zvoleném ze skupiny zahrnující benzen, toluen, xylén, ethylendichlorid, chloroform, methylenchlorid a methylenbromid, a získaná směs se míchá při teplotě 5 až 30 °C, načež se takto získaná reakční směs přidá ve druhém reakčním stupni k vodnému roztoku kyselého sirníku a takto získaná dvoufázová směs se míchá při teplotě 5 až 30 °C, načež se vodná fáze oddělí a přidá se ve třetím stupni k methylenhalogenidu ve vodném prostředí, ke kterému se přidá vodný roztok báze, zvolené ze skupiny zahrnující hydroxid sodný, hydroxid draselný, hydroxid amonný, uhličitán sodný, uhličitán draselný, kyselý uhličitán sodný a kyselý uhličitán draselný, k udržení pH reakční směsi v rozmezí 5 až 8.

8. Způsob podle bodu 7, vyznačený tím, že se ve třetím stupni přidá k vodnému prostředí obsahujícímu methylenhalogenid bezprostředně před přidáním vodné fáze z druhého stupně a vodného roztoku báze 0,1 až 5 hmot. % neionogenního povrchově aktivního činidla, zvoleného ze skupiny zahrnující ethylenoxidové kondenzáty, polyoxyethylenové kondenzáty a polyoxyethylen-polyoxypropylenové kondenzáty, vztaženo na hmotnost reakční směsi.

9. Způsob podle bodu 7, vyznačený tím, že se v prvním stupni použije sloučeniny obecného vzorce II, ve kterém R znamená ethylovou skupinu, thiokyanátu sodného v toluenu a teploty 15 až 25 °C, ve druhém stupni se použije kyselého sirníku sodného a teploty 5 až 25 °C a ve třetím stupni se použije methylenbromidu, 0,5 až 1,5 hmot. % polyoxyethylen-polyoxypropylenového kondenzátu, teploty 30 až 40 °C a hodnoty pH v rozmezí 6 až 7.