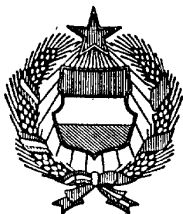


(19) HU

MAGYAR
NÉPKÖZTÁRSASÁG



ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL

SZABADALMI LEÍRÁS

B

(11) 188 284

A bejelentés napja: (22) 81. 03. 20.

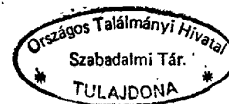
(21) 725/81

A bejelentés elsőbbsége: (33) (32) (31)
FR 80. 03. 31. (80.07243)

A közzététel napja: (41) (42) 1984. 03. 28

Megjelent: (45) 1988. 05. 31.

Nemzetközi
osztályjelzet:
(51) NSZO,
C 07 F 9/06



Feltaláló(k): (72)

ROUY Noel, vegyészmérnök, Yerres, GROS Georges, vegyész, Bourg
la Reine, FR

Szabadalmas: (73)

Rhone-Poulenc Agrochimie, Lyon, FR

(54)

ELJÁRÁS MALATION ELŐÁLLÍTÁSÁRA

(57) KIVONAT

Az új eljárás lényege, hogy etil-maleátot 0,0-dimetil-ditiofoszforsav feleslegével azeotróp elegyet képező oldószerben reagáltatnak, majd az 0,0-dimetil-ditio-foszforsav és az oldószer azeotróp elegyét ledesztillálják, a desztillátumot lehűtik és dekantálással elválasztják, a főként oldószert és kis mennyiségben 0,0-dimetil-ditiofoszforsavat tartalmazó fázist visszavezetik a reakcióelegybe, és a főként 0,0-dimetil-ditiofoszforsavat tartalmazó fázist és a kis mennyiségű oldószert elvezetik és a keletkezett malationt a reakcióelegyből elkülönítik.

A találmány tárgya javított eljárás a rovarölő hatású malation előállítására.

A malation, amelyet S-[1,2-bisz(etoxi-karbonil)-etil]-0,0-dimetil-foszfórditioátnak is neveznek, az (I) képletnek megfelelő szerkezetű.

A malation előállítására és/vagy tisztítására különböző eljárások ismertek, amelyeknél különböző típusú reaktánsokat használtak kiindulási anyagként és főbbé-kevésbé kielégítő eredményhez vezettek. Az 1 541 883 számú francia szabadalmi leírás olyan eljárást ismertet a malation előállítására, amely során 0,0-dimetil-ditiofoszforsavat reagáltatnak etil-maleáttal, oldószeres közegben és a reakcióelegyet olyan készülékben párolják be, amelyben a gőz rövid utat tesz meg (flash-desztilláció).

A 0,0-dimetil-ditiofoszforsav szerkezetét a (II) képlet mutatja.

Bár az 1 541 883 számú francia szabadalmi leírásban ismertetett eljárás fejlődést jelent a korábbi eljárásokhoz képest, néhány hátránya ennek az eljárásnak is van; ezek megszüntetése kívánatos.

Különösen a reakció kezdetén jelenlévő nagymennyiségű oldószer csökkenti a készülék termelékenységét azáltal, hogy korlátozza a reakció sebességét és a reaktánsok átalakulásának mértékét.

Ezeket a hátrányokat csak részben lehet megszüntetni a teljes reakcióelegy folyamatos, gyors bepárlásával; ezt a bepárlást valójában még nehezebbé teszi az a tény, hogy a desztillálendő keverék komplex keverék és meglehetősen nagymennyiségű terméket kell bepárolni.

További problémát jelent az át nem alakult etil-maleát visszavezetése a folyamatba az etil-fumarát (maleát izomerizációs terméke) arányának növekedése miatt, ami lassabban reagál és felhalmozódik a reakcióközegben; eltávolítása speciális, például szulfidokkal vagy szulfitokkal történő kezelést igényel.

Jelen találmány egyik célja, hogy olyan eljárást tegyen lehetővé, amellyel kiváló minőségű malation állítható elő.

A találmány másik célja olyan eljárás kidolgozása, amely lehetővé teszi a termelékeny és jó hozamú malation gyártását.

Azt találtuk, hogy a fenti célok a találmány szerinti eljárással elérhetők.

Ezen eljárás során

a) az etil-maleátot feleslegben vett 0,0-dimetil-ditiofoszforsavval reagáltatjuk olyan oldószer jelenlétében, amely az 0,0-dimetil-ditiofoszforsavval azeotróp elegyet képez,

b) az oldószer és az 0,0-dimetil-ditiofoszforsav azeotróp elegyét ledesztilláljuk,

c) a desztillátumot lehűtjük és dekantálással elválasztjuk,

d) a hűtött és elválasztott desztillátum azon fázisát, amely főként oldószer és kismennyiségű 0,0-dimetil-ditiofoszforsavat tartalmaz, visszavezetjük a reakcióelegybe, amely főként etil-maleátot és 0,0-dimetil-ditiofoszforsavat (és az eljárás során képződött malationt) tartalmazza, és

e) elvezetjük a hűtött és elválasztott desztillátum azon fázisát, amely főként 0,0-dimetil-ditiofoszforsavat és kismennyiségű oldószeret tartalmaz.

Az 0,0-dimetil-ditiofoszforsavval azeotróp el-

gyet képző oldószer tulajdonképpen olyan oldószer, amely környezeti hőmérsékleten heterogén folyadékelegyet alkot az 0,0-dimetil-ditiofoszforsavval, azaz a két komponens elegye dekantálással elválasztható. Az ilyen típusú oldószerek közül azok alkalmazása előnyös, amelyek forráspontja 160 és 240 °C között van. Használhatunk egyetlen oldószert vagy néhány oldószer elegyét is.

Különösen alkalmas oldószerek a 160 és 240 °C közötti forráspontú telített szénhidrogének és legalmasabbak az alifás szénhidrogének, így például a dekan, dodekan és tetradekan és a cikloalifás szénhidrogének, így például a dekalin.

Az 0,0-dimetil-ditiofoszforsavat a reakcióban az etil-maleáthoz viszonyítva feleslegesen alkalmazzuk, a két reaktáns mólaránya 1,05 és 2,0, előnyösen 1,15 és 1,4 között van.

A sav ilyen feleslegének alkalmazása lehetővé teszi az etil-maleátra számított jó hozam elérését, aminek további előnye, hogy csökkenti a malation végtermékben maradó etil-maleát mennyiségét, ami jelentős előny.

Az 0,0-dimetil-ditiofoszforsavat az etil-maleáttal úgy reagáltatjuk, hogy egyszerűen a két komponenst érintkezésbe hozzuk; az elegy általában önmagától melegezni kezd, és ezért hagyjuk a reakciót magától beindulni; a reakciót azután az elegy hőmérsékletének 50 és 100 °C, előnyösen 60 és 90 °C közötti hőmérsékletre külső melegítéssel való emelésével folytathatjuk.

A találmány szerinti eljárásban az etil-maleát konverziója általában >90%, előnyösen >99%.

A reakcióelegyben az oldószer, különösen a telített szénhidrogén általában 1–15 s%, előnyösen 3–8 s% mennyiségben van jelen az alkalmazott 0,0-dimetil-ditiofoszforsav mennyiségére számítva.

A 0,0-dimetil-ditiofoszforsav és az oldószer (telített szénhidrogén) elegye előnyösen olyan formában van jelen, amilyenben az ismert eljárásokkal az 0,0-dimetil-tiofoszforsav fenti oldószerben történő előállításakor kapjuk.

Az azeotróp desztillációt (b) előnyösen csak a reakció végén hajtjuk végre, hogy az elegyben az 0,0-dimetil-ditiofoszforsav feleslegben legyen jelen. A desztillációt előnyösen 80 mbar alatti, és még előnyösebben 27 mbar alatti abszolút nyomáson végezzük.

Az azeotróp desztillátumot olyan hőmérsékletre hűtjük, amelyen az 0,0-dimetil-ditiofoszforsav és az oldószer (telített szénhidrogén) elegye két folyadékfázissá válik szét. Ez a hűtési hőmérséklet előnyösen 0 és 50 °C, különösen 15 és 40 °C között van.

Az 0,0-dimetil-ditiofoszforsav és az oldószer dekantálással történő elválasztásánál (c) a felső fázis általában az oldószer feleslegét tartalmazza; más szóval ez a felső fázis főként oldószert és kismennyiségű 0,0-dimetil-ditiofoszforsavat tartalmazó folyadékfázis.

A 0,0-dimetil-ditiofoszforsav és az oldószer elegyének dekantálással történő fenti elválasztásánál (c) az alsó fázis általában az 0,0-dimetil-ditiofoszforsav feleslegét tartalmazza; más szóval ez az a fázis, amely főként 0,0-dimetil-ditiofoszforsavat és kismennyiségű oldószert tartalmaz.

Az alsó fázist leengedjük (e) és egy következő műveletnél újra használhatjuk.

A felső fázist előnyösen visszavezetjük (d) a malation tartalmazó reakcióelegybe; még ha a reakció be is fejeződött akkorra, amikor a visszavezetés történik; a visszavezetés lehetővé teszi az oldószer (telített szénhidrogén) bevezetését a reakcióelegybe és így az azeotróp desztilláció folytatását, még akkor is, ha az alkalmazott oldószer (telített szénhidrogén) összes mennyisége kicsi. E visszavezetés következtében az 0,0-dimetil-ditiofoszforsav azeotróp desztillációját olyan hőmérsékleten végezhetjük, amelyen a sav bomlása minimális.

E különböző műveletek elvégzése után a reakcióelegy főként malationt és kismennyiségű 0,0-dimetil-ditiofoszforsavat, oldószert (telített szénhidrogént) és adott esetben más szennyezéseket tartalmaz.

Ha jobb minőségű malationt kívánunk előállítani, az 0,0-dimetil-ditiofoszforsavat és más szennyezéseket alkálikus szerral történő semlegesítéssel és vizes mosással eltávolíthatjuk; az 0,0-dimetil-ditiofoszforsavat azután az alkálifémsójának vizes oldata formájában eltávolíthatjuk, mivel ez a vizes oldat nem elegyedik a malationnal.

Ha még tovább kívánjuk tisztítani a malationt, akkor további kezeléseket alkalmazhatunk.

Az illékony frakciók gyors lepárlását vagy flash-desztillációt említhetjük előnyös további kezelésként. A gyors desztilláció előnye, hogy elkerüljük a jelenlévő termékek és különösen a malation nemkívánatos bomlását.

Ezt a desztillációt vagy gyors bepárlást előnyösen folyamatosan végezzük, a kezelt termékek tartózkodási ideje rövidebb mint 5 perc, előnyösen rövidebb, mint 1 perc. A filmbepárlók különösen alkalmasak az ilyen jellegű műveletre.

A találmány szerinti egyik előnyös változatnak megfelelően a gyors bepárlást víz jelenlétében (vagy vízgőzdesztillációval) és adott esetben csökkentett nyomáson gyors bepárlással végezzük.

A víz jelenlétében történő gyors bepárlást leggyakrabban 90 és 150 °C, és előnyösen 100 és 120 °C közötti hőmérsékleten hajtjuk végre; a víz jelenléte elősegíti az oldószer (telített szénhidrogén) és az etil-maleát és etil-fumarát maradékainak eltávolítását, különösen azeotróp elegy vagy elegyek képzésével. A víz jelenlétében vízgőz-desztillálhatjuk az elegyet. A malationra számítva 20 és 80 s% közötti vízmennyiség jelenléte előnyös.

Csökkentett nyomáson a gyors bepárlást előnyösen 70 és 150 °C közötti hőmérsékleten 1 és 65 mbar, előnyösen 4 és 20 mbar közötti abszolút nyomáson végezzük.

A találmány szerinti eljárás így lehetővé teszi, hogy jó termelékenységgel és jó hozammal kiváló minőségű malationt állítsunk elő.

A következő példák a korlátozás szándéka nélkül mutatják be a találmány szerinti eljárást.

1. példa

240,8 g nyers 0,0-dimetil-ditiofoszforsavat, amely 6 s% dodekánt tartalmaz, 1 literes reaktorba

helyezünk, és aztán 172 g etil-maleátot adunk hozzá 1 óra 30 perc alatt.

Az elegyet 4 órán át 90 °C hőmérsékleten tartjuk. Ezután 7–15 mbar közötti abszolút nyomáson desztilláljuk. A dodekán és 0,0-dimetil-ditiofoszforsav azeotróp elegye gőz formájában desztillál; a desztillátumot 25 °C-ra hűtjük és dekantálással a két réteget elválasztjuk; a felső fázist, amely főként dodekánt tartalmaz, folyamatosan visszavezetjük a reaktorba.

A malationt tartalmazó reakcióelegyet vizes nátrium-hidrogén-karbonát oldattal semlegesítjük. Így 98%-os hozammal kapjuk a malationt az alkalmazott etil-maleátra számítva.

A malationt flash-desztillációval (filmbepárlóban) tisztítjuk 110 °C hőmérsékleten 50 s% víz jelenlétében; a második flash-desztillációt (filmbepárlóban) 105 °C hőmérsékleten 6,6 mbar abszolút nyomáson végezzük (a tartózkodási idő < 1 perc).

Így 328 g 95%-os tisztaságú malationt kapunk.

Az első desztilláció során a reakcióban alkalmazott 0,0-dimetil-ditiofoszforsav feleslegnek 76%-át nyerjük vissza és egy következő, a már leírttal azonos művelethez ismét felhasználjuk.

2. példa

8 g dodekánt tartalmazó 218,2 g nyers 0,0-dimetil-ditiofoszforsavat és 190 g (1,2 mól) tiszta savat 1 literes reaktorba helyezünk és 172 g (1 mól) etil-maleátot adunk hozzá fokozatosan 1 óra 30 perc alatt.

Ezt az elegyet 12 óra hosszat 70 °C hőmérsékleten tartjuk, majd 7–13 mbar közötti abszolút nyomáson desztilláljuk; a dodekán és 0,0-dimetil-ditiofoszforsav azeotróp elegye gőz formájában desztillál; a desztillátumot 15 °C-ra hűtjük és dekantálással két rétegre választjuk szét; a felső, főként dodekánt tartalmazó réteget folyamatosan visszavezetjük a reaktorba.

A malationt tartalmazó reakcióelegyet vizes nátrium-hidrogén-karbonát oldattal semlegesítjük és így a malationt 94%-os hozammal kapjuk, az alkalmazott etil-maleátra számítva.

A malationt flash-desztillációval (filmbepárlóban) tisztítjuk 110 °C hőmérsékleten és 50 s% víz jelenlétében; a második flash-desztillációt (filmbepárlóban) 105 °C-on végezzük 6,6 mbar abszolút nyomáson (tartózkodási idő < 1 perc).

Így 318 g 94%-os tisztaságú malationt kapunk.

Az első desztilláció során 29 g nyers és 21 g tiszta 0,0-dimetil-ditiofoszforsavat nyerünk vissza, ami a reakcióban alkalmazott felesleg 66%-a, és a már leírttal azonos további művelethez használjuk fel.

3. példa

218 g (1,38 mól) tiszta savat tartalmazó 250,8 g nyers 0,0-dimetil-ditiofoszforsavat és 19,3 g oldószert 1 literes reaktorba helyezünk és ezután 172 g (1 mól) etil-maleátot adunk hozzá fokozatosan 1 óra 30 perc alatt. Az oldószer 10–13 szénatomos telített szénhidrogének elegye, forrásponjtja

175–225 °C. A reakcióelegyet 4 órán át 90 °C-on tartjuk.

A desztillációt 7–13 mbar közötti abszolút nyomáson végezzük; a dodekán és az 0,0-dimetil-ditiofoszforsav azeotróp elegye gőz formájában desztillál; a desztillátumot 35–40 °C-ra hűtjük és dekantálással két fázisra választjuk szét; a felső, főként dodekánt tartalmazó fázist folyamatosan visszavezetjük a reaktorba.

A malationt tartalmazó reakcióelegyet vizes nátrium-hidrogén-karbonát oldattal semlegesítjük. Így 97,3%-os hozammal kapjuk a malationt az alkalmazott etil-maleátra számítva.

A malationt flash-desztillációval tisztítjuk (filmbepárlóban) 110 °C-on és 50 s% víz jelenlétében; a második flash-desztillációt (filmbepárlóban) 105 °C-on és 6,6 mbar abszolút nyomáson végezzük (tartózkodási idő < 1 perc).

326 g 95,7%-os tisztaságú malationt kapunk.

Az első desztilláció során 64 g nyers és 48 g tiszta 0,0-dimetil-ditiofoszforsavat nyerünk vissza, ami a reakcióban alkalmazott felesleg 80%-a, és a már leírttal azonos további művelethez használjuk fel.

4. példa

205,7 g tiszta savat tartalmazó 228 g nyers 0,0-dimetil-ditiofoszforsav és 15 g dekalin elegyét 1 literes reaktorba helyezünk, majd fokozatosan 172 g (1 mól) etil-maleátot adunk hozzá 1 óra 20 perc alatt.

Az elegyet ezután 80 °C hőmérsékleten tartjuk 10 órán át. A desztillációt 7–13 mbar közötti abszolút nyomáson desztilláljuk; a dodekán és 0,0-dimetil-ditiofoszforsav azeotróp elegye gőz formájában desztillál; a desztillátumot 20 °C-ra hűtjük és dekantálással két rétegre választjuk szét; a felső, főként dodekánt tartalmazó fázist folyamatosan visszavezetjük a reaktorba.

A malationt tartalmazó reakcióelegyet vizes nátrium-hidrogén-karbonát oldattal semlegesítjük. Így 96,5%-os hozammal kapjuk a malationt az alkalmazott etil-maleátra számítva.

A malationt flash-desztillációval (filmbepárlóban) tisztítjuk 110 °C hőmérsékleten és 50 s% víz jelenlétében; a második flash-desztillációt (filmbepárlóban) 105 °C hőmérsékleten és 6,6 mbar abszolút nyomáson végezzük (a tartózkodási idő < 1 perc).

Ily módon 320 g 96,2%-os tisztaságú malationt kapunk.

Az első desztilláció során 43 g nyers és 34,2 g tiszta 0,0-dimetil-ditiofoszforsavat nyerünk vissza, ami a reakcióban alkalmazott felesleg 72%-a, és a már leírttal azonos műveletben ismét felhasználjuk.

5. példa

213,6 g (1,35 mól) tiszta savat tartalmazó 240,8 g nyers 0,0-dimetil-ditiofoszforsavat és 17 g technikai minőségű dodekánt 1 literes reaktorba helyezünk és fokozatosan 172 g (1 mól) etil-maleátot adunk hozzá 1 óra 30 perc alatt. A technikai dodekán

propilénből hidrogénezéssel kapott termék; 10–14 szénatomot tartalmaz molekulánként, és 160–240 °C közötti hőmérsékleten forr.

Az elegyet ezután 90 °C hőmérsékleten tartjuk 4 órán át. A desztillációt 7–13 mbar abszolút nyomáson végezzük, a dodekánt és 0,0-dimetil-ditiofoszforsav azeotróp elegye gőz formájában desztillál; a desztillátumot 20 °C-ra hűtjük és dekantálással két fázisra választjuk szét; a felső, főként dodekánt tartalmazó réteget folyamatosan visszavezetjük a reaktorba.

A malationt tartalmazó reakcióelegyet vizes nátrium-hidrogén-karbonát oldattal semlegesítjük. Így a malationt 98%-os hozammal kapjuk, az alkalmazott etil-maleátra számítva.

A malationt flash-desztillációval (filmbepárlóban) tisztítjuk 110 °C hőmérsékleten és 50 s% víz jelenlétében; a második flash-desztillációt (filmbepárlóban) 105 °C hőmérsékleten és 6,6 mbar abszolút nyomáson végezzük (a tartózkodási idő < 1 perc).

Ily módon 325,5 g 95,3%-os tisztaságú malationt kapunk.

Az első desztilláció során 52,7 g nyers és 41,1 g tiszta 0,0-dimetil-ditiofoszforsavat nyerünk vissza, ami a reakcióban alkalmazott felesleg 74%-a, és a már leírttal azonos művelethez ismét felhasználjuk.

Szabadalmi igénypontok

1. Eljárás malation előállítására azzal jellemezve, hogy
 - a) etil-maleátot 1,05–2 molarányban 0,0-dimetil-ditiofoszforsav felesleggel az 0,0-dimetil-ditiofoszforsavval azeotróp elegyet képző, 160–240 °C forráspontú telített szénhidrogénnek az 0,0-dimetil-ditiofoszforsavra vonatkoztatva 1–15 s%-nyi mennyisége jelenlétében 50 és 100 °C közötti hőmérsékleten reagáltatunk;
 - b) az 0,0-dimetil-ditiofoszforsav és az oldószer azeotróp elegyét előnyösen 80 mbar alatti nyomáson ledesztilláljuk;
 - c) a desztillátumot 0–50 °C-ra lehűtjük és dekantálással elválasztjuk;
 - d) a főként oldószert és kis mennyiségben 0,0-dimetil-ditiofoszforsavat tartalmazó fázist visszavezetjük a reakcióegybe;
 - e) a főként 0,0-dimetil-ditiofoszforsavat és a kis mennyiségű oldószert tartalmazó fázist elvezetjük, kívánt esetben egy következő (a) műveletben újra felhasználjuk, és a képződött malationt a reakcióelegyből elkülönítjük.
2. Az 1. igénypont szerinti eljárás azzal jellemezve, hogy oldószerként dekánt, dodekánt, tetradekánt vagy dekalint alkalmazunk.
3. A 2. igénypont szerinti eljárás azzal jellemezve, hogy oldószerként dodekánt alkalmazunk.
4. Az 1–3. igénypontok szerinti eljárás azzal jellemezve, hogy az alkalmazott savra számítva az oldószert 3 és 8 s% közötti mennyiségben alkalmazzuk.
5. A 4. igénypont szerinti eljárás azzal jellemezve, hogy az 0,0-dimetil-ditiofoszforsavat az etil-male-

átra számítva 1,15 és 1,4 mól közötti mennyiségben alkalmazzuk.

6. Az 1. igénypont szerinti eljárás *azzal jellemezve*, hogy a desztillátumot 15 és 40 °C közötti hőmérsékletre hűtjük.

7. Az 1–6. igénypontok bármelyike szerinti eljárás *azzal jellemezve*, hogy a reakció végén a reakcióelegyet semlegesítjük és vízzel mossuk és a képződött malation gyors desztillációjával az illékony

frakciókat eltávolítjuk, miközben a bepárlóban a folyadék tartózkodási ideje 5 percnél rövidebb.

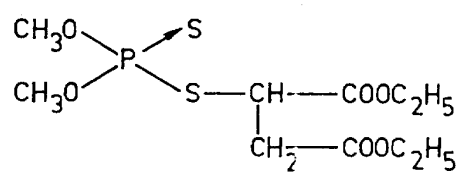
8. A 7. igénypont szerinti eljárás *azzal jellemezve*, hogy a bepárlóban a folyadék tartózkodási ideje 1 percnél rövidebb.

9. A 7. vagy 8. igénypont szerinti eljárás *azzal jellemezve*, hogy a gyors bepárlást vízgőz-desztillációval, csökkentett nyomáson végezzük.

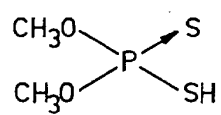
1 oldal rajz

Kiadja az Országos Találmányi Hivatal
A kiadásért felel: Himer Zoltán osztályvezető
Szedte a Nyomdaipari Fényszedő Üzem (877359/09)
88-0780 — Dabasi Nyomda, Budapest — Dabas
Felelős vezető: Bálint Csaba igazgató

NSZO₄: C 07 F 9/06



I



II