

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

266 142

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴
C 07 F 9/165

(21) PV 8032-87.K

(22) Prihlášené 09 11 87

(40) Zverejnené 14 03 89

(45) Vydané 13 09 90

(75)

Autor vynálezu

TRUCHLIK ŠTEFAN ing. CSc., BRATISLAVA, ĎULÁK KAROL ing., TRNAVA

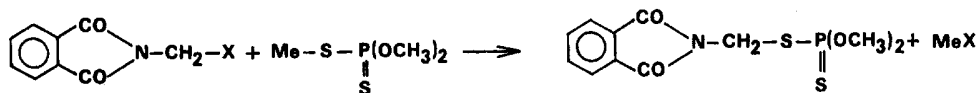
(54)

Spôsob prípravy O,O-dimetyl-S-ftalimidometylditiofosfátu

(57) Riešenie sa týka spôsobu prípravy O,O-dimetyl-S-ftalimidometylditiofosfátu reakciou suspenzie N-hydroxymetylfthalimidu v inertnom organickom rozpúšťadle s chlorovodíkom a/alebo vodným roztokom kyseliny chlorovodíkovej s následnou reakciou vzniknutého roztoku N-chlormetylfthalimidu so sodnou soľou O,O-dimetylditiofosforečnej kyseliny, čím sa získa roztok O,O-dimetyl-S-ftalimidometylditiofosfátu v inertnom organickom rozpúšťadle, z ktorého po premytí s roztokom hydroxidu sodného a vody sa izoluje známym spôsobom technický O,O-dimetyl-S-ftalimidometylditiofosfát vo vysokom výťažku a čistote.

Vynález sa týka spôsobu prípravy O,O-dimetyl-S-ftalimidometylditiofosfátu (fosmetu) z ftalimidu ako východiskovej suroviny. Fosmet je účinnou látkou viacerých insekticídnych a akaricídnych prípravkov.

Všeobecne je známe, že fosmet je možné pripraviť reakciou N-halogénmetylfthalimidu s alkalickou resp. amónnou soľou O,O-dimetylditiofosforečnej kyseliny v zmysle reakčnej schémy



pričom X znamená chlór alebo bróm a Me znamená vodík, draslík alebo NH_4 .

Pri príprave fosmetu sa obyčajne ako východiskové suroviny uvádzajú N-bróm-metylfthalimid (DE 930 446) a N-chlórmetylftalimid (US 2 767 194). Pretože výroba týchto východiskových surovín naväzuje na prípravu N-hydroxymetylfthalimidu (DRP 104 624, Buc S. R.: J. Am. Chem. Soc. 69, 245 (1947), hľadala sa možnosť zjednodušenia viacstupňovej syntézy fosmetu. Zistilo sa (CS 120 423), že reakciu N-hydroxymetylfthalimidu s chlorovodíkom možno uskutočniť v prítomnosti takého inertného rozpúšťadla, ktoré v naväzujúcom reakčnom stupni bude slúžiť ako reakčné prostredie.

V ďalšom zo spôsobov výroby fosmetu (CS 162 692) sa východiskový bezvodý N-hydroxymetyl-ftalimid suspendovaný v toluéne, za katalytického účinku pyridínu, najprv pomocou chloridu tionylu premení na N-chlórmetylftalimid, ktorý sa po vykryštalizovaní odfiltruje, premyje studenou vodou a vo vlhkom stave, za miešania sa pridá do pripravenej emulzie toluénu vo vode, ktorá obsahuje sodnú soľ O,O-dimetylditiofosforečnej kyseliny, čím sa dosiahne v priebehu 1,5 h pri teplote 55 až 60 °C ukončenie reakcie. Po oddelení fáz sa z toluénovej vrstvy filtráciou odstráni nečistota (ftalimid, síra atď.) a po oddestilovaní toluénu za zníženého tlaku sa získa tavenina technického fosmetu.

V patentovej literatúre (SU 652 897, GB 1 487 038) sa opisuje postup, pri ktorom východiskový N-hydroxymetylfthalimid vo forme vlhkého filtračného koláča, sa suspenduje v benzéne, pomocou 35 až 40 %-nej kyseliny soľnej a chlorovodíka zreaguje na N-chlórmetylftalimid, ktorý potom vo forme benzénového roztoku s vodným roztokom sodnej soli O,O-dimetylditiofosforečnej kyseliny poskytne benzénový roztok fosmetu, ktorý po premytí s 10 %-ným roztokom hydroxidu sodného a vody poskytne po odparení rozpúšťadla technický fosmet.

Z uvádzaných spôsobov má postup podľa CS 162 692 tú nevýhodu, že východiskovou surovinou je bezvodý N-hydroxymetylfthalimid, ktorý reakciou s chloridom tionylu poskytne N-chlórmetylftalimid, ktorý sa musí odfiltrovať, dvakrát premyť studenou vodou a po dôkladnom odsatí sa použije k reakcii so sodnou soľou O,O-dimetylditiofosforečnej kyseliny v prítomnosti toluénu a O,O,S-trimetylditiofosfátu. Po reakcii sa toluénová vrstva zbaví ďalšou filtráciou nečistôt a až potom sa izoluje očakávaný produkt. Nikde sa tiež nespomína ako sa technický produkt zbavuje O,O,S-trimetylditiofosfátu. Spôsob používa chloridu tionylu k výrobe N-chlórmetylftalimidu, čo je spojené s vývojom zmesi oxidu siričitého a chlorovodíka, ktorú je treba buď komplikovane oddeľovať, alebo po neutralizácii oxidovať podiel siričitanu na síran. Mimoriadne obtiažna je aj manipulácia s N-chlórmetylftalimidom.

Postupu, pri ktorom je východiskovou surovinou vlhký filtračný koláč N-hydroxymetyl-ftalimidu (SU 652 897, GB 1 487 038), musela predchádzať jeho príprava a veľmi nepríjemná filtrácia N-hydroxymetylfthalimidu od matečných lúhov s obsahom formaldehydu.

Uvedené nedostatky odstraňuje spôsob prípravy O,O-dimetyl-S-ftalimidometylditiofosfátu reakciou ftalimidu s formaldehydom s odstránením prebytočného formaldehydu, metanolu a vody

azeotropickou destiláciou s inertným organickým rozpúšťadlom, reakciou N-hydroxymetylftalimidu s chlorovodíkom a následnou reakciou vzniknutého N-chlórmetylftalimidu so sodnou soľou O,O-dimetylditiofosforečnej kyseliny podľa vynálezu. Podstata vynálezu spočíva v tom, že suspenzia N-hydroxymetylftalimidu v inertnom organickom rozpúšťadle sa nechá zreagovať s chlorovodíkom a/alebo vodným roztokom kyseliny chlorovodíkovej pri 20 °C až 80 °C, vzniknutý roztok N-chlórmetylftalimidu sa nechá reagovať so sodnou soľou O,O-dimetylditiofosforečnej kyseliny pri teplote 40 °C až 70 °C za vzniku roztoku O,O-dimetyl-S-ftalimidometylditiofosfátu v inertnom organickom rozpúšťadle, z ktorého sa po premytí 0,5 až 8 %-ným roztokom hydroxidu sodného s vodou a po odstránení rozpúšťadla známym spôsobom izoluje technický O,O-dimetyl-S-ftalimidometylditiofosfát vo vysokom výťažku a s vysokou čistotou. Ako inertné organické rozpúšťadlo sa môžu použiť najmä aromatické uhľovodíky ako benzén, toluén, xylén a ich zmesi, ale môžu sa použiť aj 1,2-dichlóretán, tetrachlóretán a pod. Spôsobom podľa vynálezu sa získava vysokočistý technický fosmet obsahujúci viac ako 97 % O,O-dimetyl-S-ftalimidometylditiofosfátu vo viac ako 80 %-nom výťažku, počítané na východiskový ftalimid.

V postupe, pri ktorom sa vychádzalo z bezvodého N-hydroxymetylftalimidu (CS 162 692) sa udáva až 95,2 %-ný výťažok účinnej látky počítané na hydroxymetylftalamid. Uvedené teploty topenia produktu (69 °C, 70 °C) neodpovedajú však uvádzaným čistotám (98,5 %), lebo čistý fosmet má t. t. 74 °C. V prípade, ak sa vychádzalo z mokrého filtračného koláča N-hydroxymetylftalimidu (SU 652 897, GB 1 487 038) udávaný je 73 %-ný výťažok technického fosmetu o 95 %-nej čistote.

Výhody spôsobu podľa vynálezu sú nasledujúce:

N-hydroxymetylftalimid nie je potrebné získavať vo forme mokrého filtračného koláča (CS 201 536), ani vo forme tuhého bezvodého produktu (CS 162 692).

V stupni prípravy N-chlórmetylftalimidu nie je tento potrebné osobitne izolovať a premyvať (CS 162 692).

V stupni prípravy techn. fosmetu možno reakciu roztoku N-chlórmetylftalimidu so sodnou soľou O,O-dimetylditiofosforečnej kyseliny uskutočňovať aj za využitia princípu dvojestupňového prebytku reagujúcich zložiek (CS 253 920).

Napriek skutočnosti, že základnou východiskovou surovinou je ftalimid, že sa osobitne neizoluje ani N-chlórmetylftalimid (CS 162 652), ani N-hydroxymetylftalimid (SU 615 897 GB 1 487 038), možno zlúčením všetkých troch postupov získať techn. fosmet v tak vysokej čistote že jeho ďalšia kryštalizácia je zbytočná.

Uvedené príklady ilustrujú, ale neobmedzujú predmet vynálezu.

P r í k l a d 1

K 147,2 dielom ftalimidu sa pridalo 101,2 dielu 35,6 %-ného vodného roztoku formaldehydu a zmes sa vyhriala k refluxu, pri ktorom sa zotrvalo ešte 1 h po vyčírení reakčnej zmesi. Potom sa horúci roztok N-hydroxymetylftalimidu vliadol do 900 objemových dielov toluénu a vzniknutá suspenzia N-hydroxymetylftalimidu sa opäť vyhriala k refluxu, za miešania a neustáleho vydeľovania vodnej fázy sa reakčná zmes zahrievala potiaľ, pokiaľ teplota reakčnej zmesi nedosiahla 95 °C. Dovedna sa vyděliko 68 objemových dielov vodnej fázy s obsahom vody, metanolu a formaldehydu. Po ochladení reakčnej zmesi na 70 °C sa k nej pridalo 348 dielov 32,4 %-nej kyseliny chlorovodíkovej. Potom sa teplota reakčnej zmesi upravila na 34 °C a v priebehu 50 min sa do zmesi doviedlo 104 dielov chlorovodíka. Reakčná zmes sa potom pomaly vyhriala na 55 °C až 60 °C, pri tejto teplote sa za miešania zmes udržiavala 1 h, čo postačovalo na ostré vydělenie vrchnej organickej vrstvy s obsahom N-chlórmetylftalimidu od spodnej kyselinovej vrstvy. K oddeleným 970 dielom toluénového roztoku N-chlórmetylftalimidu sa pridalo 439 dielov 39,0 %-ného roztoku sodnej soli O,O-dimetylditiofosforečnej kyseliny, teplota

reakčnej zmesi sa upravila na 50 °C až 55 °C a pri tejto teplote sa reakčná zmes intenzívne miešala 3,5 h. Potom sa zastavilo miešanie, oddelila sa spodná vodná vrstva s obsahom solí a vrchná toluénová vrstva sa po ochladení na 25 °C až 30 °C premyla so 400 objemovými dielmi 2 %-ného roztoku hydroxidu sodného a 300 dielmi vody. Potom sa toluénová vrstva zbavila rozpúšťadla na vákuovom rotačnom odparováku, nakoniec za tlaku 2,6 kPa a teploty kúpeľa 80 °C. Získalo sa 294,3 dielov taveniny techn. produktu, ktorá po stuhnutí, rozdrvení a vysušení v prúde dusíka, pri 50 °C, poskytla 264,9 dielov produktu s 99,2 %-ným obsahom O,O-dimetyl-S-ftalimidometylditiofosfátu, čo odpovedá 82,81 %-nému výťažku, počítané na východiskový ftalimid.

P r í k l a d 2

K 73,6 dielom ftalimidu sa pridalo 50,0 dielov 36 %-ného vodného roztoku formaldehydu zmes sa vyhrievala k refluxu, pri ktorom sa zotrvalo 1 h. Potom sa vzniknutý roztok N-hydroxymetylfthalimidu za miešania vliat do 400 obj. dielov benzénu a azeotropickou destiláciou sa zmes zbavila 32 obj. dielov vodnej fázy. Potom sa zmes ochladila na 25 °C, pridalo sa k nej 240 dielov 41,5 %-nej kyseliny chlorovodíkovej a v priebehu 1 h sa vyhrievala na 60 °C a pri tejto teplote sa miešala ešte 1 h, oddelila sa spodná vrstva kyseliny a k zvyšným 444,0 dielom benzénového roztoku N-chlórmetylftalimidu sa pridalo 227,0 dielov 38,5 %-ného roztoku sodnej soli O,O-dimetylditiofosforečnej kyseliny a zmes sa potom miešala 3 h pri 50 °C až 55 °C. Potom sa reakčná zmes ochladila na 25 °C, oddelila sa spodná vodná vrstva a benzénový roztok techn. fosmetu sa premyl 200 obj. dielmi 3 %-ného roztoku hydroxidu sodného a 300 obj. dielmi vody. Prepraný roztok sa zbavil rozpúšťadla oddestilovaním na vákuovej rotačnej odparke, v prúde dusíka, nakoniec za tlaku 1,3 kPa a teploty kúpeľa 80 °C, čím sa po vychladnutí a kryštalickým stuhnutím získalo 130,5 dielov produktu ktorý obsahoval 99,3 % O,O-dimetyl-S-ftalimidometylditiofosfátu, čo odpovedá 81,7 %-nému výťažku počítané na ftalimid.

P r í k l a d 3

K 147,2 dielom ftalimidu sa pridalo 110,5 dielov 32,6 %-ného roztoku formaldehydu, zmes sa vyhriala k refluxu, pri ktorom sa zotrvalo 1,5 h, potom sa vydestilovalo 31 obj. dielov zmesi vody, formaldehydu a metanolu a zahustený roztok N-hydroxymetylfthalimidu sa vliat za miešania do 900 objemových dielov toluénu a po vyhriatí k refluxu sa ešte vydělilo z reakčnej zmesi ďalších 40 dielov vodnej fázy. Potom sa reakčná zmes ochladila na 40 °C, pridalo sa k nej 350 dielov vydelenej kyselinovej vrstvy z prípravy roztoku N-chlórmetyl-ftalimidu z pokusu 1, ktorá obsahovala 32,6 % kyseliny chlorovodíkovej a pri teplote 40 °C až 55 °C sa k miešanej reakčnej zmesi priviedlo 105 dielov chlorovodíka, v priebehu 1 h. Reakčná zmes sa potom vyhriala na 60 °C až 65 °C a pri tejto teplote sa zotrvalo 1 h. Nasledovalo oddelenie spodnej kyselinovej vrstvy, od toluénovej vrstvy s obsahom N-chlórmetyl-ftalimidu, ku ktorej sa potom pridalo 462,0 dielov 39,0 %-ného vodného roztoku sodnej soli O,O-dimetylditiofosforečnej kyseliny, teplota reakčnej zmesi sa upravila na 50 °C až 55 °C a pri tejto teplote sa reakčná zmes miešala 3 h. Po zastavení miešania sa oddelila spodná vodná vrstva s obsahom prebytočnej sodnej soli O,O-dimetylditiofosforečnej kyseliny od toluénovej vrstvy s obsahom fosmetu. Toluénová vrstva sa potom preprala 400 dielmi 2,5 %-ného roztoku hydroxidu sodného a potom so 400 dielmi vody. Toluénový roztok sa potom zbavil rozpúšťadla na vákuovej rotačnej odparke, nakoniec za tlaku 2,0 kPa a teploty kúpeľa 80 °C, čím sa získalo 288,5 g taveniny s obsahom 8 % toluénu a 91,4 % O,O-dimetyl-S-ftalimidometylditiofosfátu, čo odpovedá 83,05 %-nému výťažku počítané na ftalimid. Produkt možno priamo použiť k výrobe emulzných koncentrátov.

P r í k l a d 4

Zo 147,2 dielov ftalimidu, 110,5 dielov 32,6 %-ného roztoku formaldehydu, 900 obj. dielov toluénu, 351 dielov kyselinovej vrstvy z pokusu 3, ktorá obsahovala 31,9 % chlorovodíka a 106 cl plynného chlorovodíka pripravil sa postupom podľa príkladu 3 toluénový roztok

N-chlórmetylftalimidu, ku ktorému sa potom pridala oddelená vodná vrstva s obsahom sodnej soli O,O-dimetylditiofosforečnej kyseliny z pokusu 3 a po 1 h miešaní pri teplote 50 °C až 55 °C sa zastavilo miešanie, oddelila sa vodná vrstva solí, ktorá obsahovala už len 0,8 % sodnej soli O,O-dimetylditiofosforečnej kyseliny. K toluénovému roztoku sodnej soli O,O-dimetylditiofosforečnej kyseliny, teplota reakčnej zmesi sa upravila na 50 °C až 55 °C a pri tejto teplote sa reakčná zmes miešala 3 h. Potom sa reakčná zmes nechala oddeliť a po oddelení sa vrchná toluénová vrstva roztoku techn. fosmetu preprala 500 dielmi vody. Prepraný toluénový roztok sa potom zbavil rozpúšťadla na vákuovom rotačnom odparováku, nakoniec za tlaku 1,1 kPa, v prúde dusíka a teploty kúpeľa 80 °C, čím sa po vychladnutí a stuhnutí získalo 262,7 dielov 99,3 %-ného produktu, čo odpovedá 82,2 %-nému výťažku z teoretických 317,3 dielov.

P r í k l a d 5

K 147,2 dielom ftalimidu sa pridalo 103 dielov 35 %-ného roztoku formaldehydu, zmes sa vyhriala k refluxu, pri ktorom sa zotrvalo 1 h, potom sa zo zmesi vydestilovalo 32 dielov vodnej fázy, pridalo sa 900 obj. dielov toluénu a azeotropicky sa dodestilovala všetka vodná fáza, ktorá destilovala do teploty reakčnej zmesi 95 °C až 98 °C. Suspenzia N-hydroxymetyl-ftalimidu sa potom ochladila na 40 °C, pridalo sa k nej 350 dielov 32 %-nej kyseliny chlorovodíkovej a za miešania sa k nej voviedlo 109 dielov plynného chlorovodíka, pomaly sa vyhriala na 60 °C až 65 °C a po 1 h zahrievaní pri tejto teplote sa oddelila spodná kyselinová vrstva od hornej toluénovej vrstvy s obsahom N-chlórmetylftalimidu. K toluénovej vrstve sa pridalo 430,0 dielov 39,8 %-ného vodného roztoku sodnej soli O,O-dimetylditiofosforečnej kyseliny, teplota zmesi sa upravila na 50 °C až 55 °C a pri tejto teplote sa reakčná zmes miešala 3 h. Potom sa ochladila pod 30 °C, pridalo sa 23,8 dielu 42 %-ného roztoku hydroxidu sodného a po krátkom zamiešaní oddelila sa spodná vodná vrstva od toluénovej, ktorá sa napokon preprala ešte s 300 dielmi vody. Prepraná toluénová vrstva sa potom zbavila rozpúšťadla na vákuovom rotačnom odparováku nakoniec za tlaku 2,7 kPa a teploty kúpeľa 75 °C. Získalo sa 296,2 dielov taveniny techn. produktu, ku ktorému sa pridalo 200 obj. dielov metanolu a po rozoustení a ochladení na 7 °C sa získalo 258,3 dielov kryštalického 99,7 %-ného produktu, čo odpovedá 81,2 %-nému výťažku počítané na ftalimid.

P r í k l a d 6

Vychádzajúc z rovnakých množstiev surovín a rovnakým spôsobom ako je uvedené v príklade 1 (iba miesto benzénu sa použil toluén) sa pripravil toluénový roztok N-chlórmetylftalimidu, ku ktorému sa pridalo 216,2 dielov 38,6 %-ného roztoku amónnej soli O,O-dimetylditiofosforečnej kyseliny a zmes sa potom miešala 3 h pri 50 °C až 55 °C. Potom sa oddelila spodná vodná vrstva a toluénový roztok techn. fosmetu sa premyl 200 obj. dielmi 5 %-ného roztoku hydroxidu sodného a potom 250 dielmi vody. Prepraný roztok sa zbavil rozpúšťadla oddestilovaním za tlaku nakoniec 1,5 kPa a teploty kúpeľa 80 °C, čím sa po vychladnutí a kryštalickom stuhnutí získalo 131,6 dielov produktu ktorý obsahoval 99,2 % O,O-dimetyl-S-ftalimidometylditiofosfátu, čo odpovedá 82,3 %-nému výťažku počítané na východiskový ftalimid.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob prípravy O,O-dimetyl-S-ftalimidometylditiofosfátu reakciou ftalimidu s formaldehydom s odstránením prebytočného formaldehydu, metanolu a vody azeotropickou destiláciou s inertným organickým rozpúšťadlom, reakciou vzniknutej zmesi obsahujúcej N-hydroxymetyl-ftalimid s chlorovodíkom a následnou reakciou vzniknutého N-chlórmetylftalimidu so sodnou soľou O,O-dimetylditiofosforečnej kyseliny vyznačujúci sa tým, že suspenzia N-hydroxymetyl-ftalimidu v inertnom organickom rozpúšťadle sa nechá zreagovať s chlorovodíkom a/alebo vodným roztokom kyseliny chlorovodíkovej pri 20 °C až 80 °C, vzniknutý roztok N-chlórmetylftalimidu sa nechá reagovať so sodnou soľou O,O-dimetylditiofosforečnej kyseliny pri teplote 40 °C až 70 °C za vzniku roztoku O,O-dimetyl-S-ftalimidometylditiofosfátu v inertnom organickom rozpúšťadle, z ktorého sa po premytí 0,5 až 8 %-ným roztokom hydroxidu sodného a vodou a po odstránení rozpúšťadla izoluje technický O,O-dimetyl-S-ftalimidometylditiofosfát.