



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **246 545 A1**

4(51) C 07 F 9/20  
C 07 F 9/201

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 07 F / 286 525 6 (22) 28.01.86 (44) 10.06.87

(71) VEB Chemiekombinat Bitterfeld, 4400 Bitterfeld, DD  
(72) Grimmer, Falko, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Berger, Siegfried, Dipl.-Ing.; List, Reinhard; Kochmann, Werner, Prof. Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Dittrich, Klaus, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Reichelt, Peter; Kittler, Frank; Rödi-ger, Detlef, Dipl.-Chem.; Schelle, Roland, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Theil, Wolfgang, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Wetzke Gerda, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Berger, Ralf, Dipl.-Ing.; Schnell, Michael, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Teichmann, Herbert, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Tiffe, Sigrid, Dipl.-Chem.; Hoffmann, Karin, Dipl.-Ing., DD

(54) Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von 0,0-Dimethylthiophosphorsäureesteramid

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von 0,0-Dimethylthiophosphorsäureesteramid aus 0,0-Dimethylthiophosphorsäureesterchlorid und wäßrigem Ammoniak. Erfindungsgemäß wird die Umsetzung in einem Drehscheibenextraktor durchgeführt, wobei die organische Lösung in den oberen und die wäßrige Ammoniaklösung in den unteren Teil des Reaktors dosiert und gleichzeitig unterhalb der Einspeisestelle der Ammoniaklösung – bezogen auf die Gesamtreaktionsmasse – 1,5 bis 7 Gew.-% Wasser zugeführt werden.

## **Erfindungsanspruch:**

Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von 0,0-Dimethylthiophosphorsäureesteramid aus 0,0-Dimethylthiophosphorsäureesterchlorid und wäßrigem Ammoniak in Gegenwart eines inerten, mit Wasser nicht mischbaren organischen Lösungsmittels, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Umsetzung in einem Drehscheibenextraktor durchgeführt wird, wobei die organische Lösung in den oberen und die wäßrige Ammoniaklösung in den unteren Teil des Reaktors dosiert und gleichzeitig unterhalb der Einspeisestelle der Ammoniaklösung — bezogen auf die Gesamtreaktionsmasse — 1,5 bis 7 Gew.-% Wasser zugeführt werden.

## **Anwendungsgebiet der Erfindung**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von 0,0-Dimethylthiophosphorsäureesteramid durch Umsetzung von 0,0-Dimethylthiophosphorsäureesterchlorid mit wäßrigem Ammoniak. Das Esteramid dient als Zwischenprodukt für die Herstellung biozid wirksamer Verbindungen.

## **Charakteristik der bekannten technischen Lösungen**

Es ist bekannt, 0,0-Dimethylthiophosphorsäureesterchloride mit Ammoniak, primären oder sekundären Aminen zu 0,0-Dialkylthiophosphorsäureesteramiden umzusetzen. Diese Umsetzung verläuft bei Verwendung von gasförmigem Ammoniak als Reaktionspartner bekanntlich ohne Schwierigkeiten (N. N. Melnikov und A. G. Zenkevich, Z. obsc. Chim. **25**, 828 [1955]). Bei der technischen Durchführung treten jedoch Schwierigkeiten auf, da sich als Reaktionsprodukt Ammoniumchlorid kristallin abscheidet, das die Wärmeaustauschflächen der Reaktoren verkrustet und sich nur schwer aus dem organischen Reaktionsprodukt abtrennen läßt. Es ist deshalb vorgeschlagen worden, die Umsetzung im inerten organischen Lösungsmittel mit wäßrigem Ammoniak als Reaktionskomponente durchzuführen und das gebildete Ammoniumchlorid in Lösung zu halten (DD-PS 55 656). Dabei wirkt nachteilig, daß der eigentlichen Umsetzung ein Verteilungsvorgang vorgeschaltet wird und sich dadurch die Reaktionsgeschwindigkeit vermindert. Da gleichzeitig konkurrierende Nebenreaktionen ablaufen, ist es erforderlich, Ammoniak im deutlichen Überschuß einzusetzen. Der überschüssige Ammoniak kann nur mit erheblichen technischen Aufwand zurückgewonnen werden, geht deshalb im allgemeinen verloren und belastet die Umwelt. Aufgrund der Löslichkeit ist ein Teil des entstandenen 0,0-Dimethylthiophosphorsäureamides in der Wasserphase enthalten und kann aus ihr nur durch mehrfache Extraktion mit Lösungsmittel gewonnen werden. Die Extraktion erfordert erheblichen zusätzlichen technischen Aufwand. Auch die Durchführung der Reaktion in einer Rührkesselskaskade — etwa gemäß DD-PS 140 206 oder 141 621 — bringt nicht den gewünschten Erfolg. Schaltet man zwischen die Reaktionsstufen Trennstufen und führt eine Phase in die jeweils vorgelagerte Reaktionsstufe zurück, so scheidet sich nach kurzer Zeit Ammoniumchlorid in den Trenngefäßen aus, das ständig entfernt werden muß.

## **Ziel der Erfindung**

Ziel der Erfindung ist es, ein einfaches Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von 0,0-Dimethylthiophosphorsäureesteramid aus 0,0-Dimethylthiophosphorsäureesterchlorid und wäßrigem Ammoniak in Gegenwart eines inerten, mit Wasser nicht mischbaren organischen Lösungsmittels zu entwickeln, das zu hohen Ausbeuten führt und die Abscheidung vom festem Ammoniumchlorid ausschließt.

## **Darlegung des Wesens der Erfindung**

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die Umsetzung in einem Drehscheibenextraktor durchgeführt wird, wobei man die organische Lösung in den oberen und die wäßrige Ammoniaklösung in den unteren Teil des Reaktors dosiert und gleichzeitig unterhalb der Einspeisestelle der Ammoniaklösung — bezogen auf die Gesamtreaktionsmasse — 1,5 bis 7 Gew.-% Wasser zugeführt werden.

Die freiwerdende Reaktionswärme wird über die Reaktorwand an ein Kühlmedium abgeführt. Die organische Phase enthält das gebildete 0,0-Dimethylthiophosphorsäureesteramid und läuft aus der unteren Trennzone über Siphon ab; die aus der oberen Trennzone ablaufende wäßrige Phase enthält Ammoniumchlorid und nur noch Spuren des Esteramids. Die Verhinderung der Auskristallisation des Ammoniumchlorids ist insofern überraschend, da aufgrund des Konzentrationsgefälles der im Gegenstrom miteinander reagierenden Ammoniak enthaltenden wäßrigen und 0,0-Dimethylthiophosphorsäureesterchlorid enthaltenden organischen Phase Ammoniumchlorid — Überkonzentration in einem Teilabschnitt des Drehscheibenextraktors mit daraus resultierenden Ammoniumchlorid-Auskristallisationen unvermeidlich erscheinen.

Der erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht es, das Esteramid in nahezu quantitativer Ausbeute herzustellen. Zudem erfordert die Umsetzung nur einen sehr geringen Ammoniaküberschuß und erlaubt es, die Belastung des Abwassers mit Esteramid zu vermindern.

## **Ausführungsbeispiel**

Das erfindungsgemäße Verfahren soll anhand der nachfolgenden Ausführungsbeispiele näher erläutert werden. Alle in den Beispielen enthaltenen Ausbeuteangaben beziehen sich auf die Ergebnisse gaschromatographischer Analysen.

**Beispiel 1:**

In einen 20stufigen Drehscheibenextraktor mit Glasmantel und Edelstahlscheiben werden unter Rühren und externer Kühlung bei 30°C Reaktionstemperatur stündlich 4012,5 g einer 30%igen Lösung von 0,0-Dimethylthiophosphorsäureesterchlorid in Dichlormethan und 1600 g einer 20%igen wässrigen Ammoniaklösung dosiert. Die organische Lösung wird in die obere (1.), die wässrige Lösung in die 15. Kammer eingespeist. Gleichzeitig werden in die unterste Kammer stündlich 300 g Wasser dosiert. Über Siphon laufen an der unteren Trennkammer stündlich 3834 g organische Phase mit Gehalten an 0,0-Dimethylthiophosphorsäureesteramid von 27,3% und 0,0-Dimethylthiophosphorsäureesterchlorid von weniger als 0,02% ab. Die Ausbeute an Esteramid in der organischen Phase beträgt 98,9% d. Th., bezogen auf den Einsatz an Esterchlorid.

**Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel):**

In einem 1,5l-Sulfierkolben werden unter Rühren und Außenkühlung bei 30°C binnen 40 Min. zu 802,5 g einer 30%igen Lösung von 0,0-Dimethylthiophosphorsäureesterchlorid in Dichlormethan 447 g 20%ige wässrige Ammoniaklösung zugetropft, die Mischung unter Rühren noch 90 Min. nachreagieren lassen und danach die Phasen getrennt. Dabei werden 742,1 g organische Phase mit Gehalten an 0,0-Dimethylthiophosphorsäureesteramid von 25,1% und 0,0-Dimethylthiophosphorsäureesterchlorid von 0,02% erhalten. Die Ausbeute an Esteramid beträgt 88% d. Th., bezogen auf den Einsatz an Esterchlorid.