



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Int. Cl.³: C 07 F 9/17

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



PATENTSCHRIFT A5

11

634 332

21 Gesuchsnummer: 5003/78

73 Inhaber:
CIBA-GEIGY AG, Basel

22 Anmeldungsdatum: 09.05.1978

30 Priorität(en): 10.05.1977 US 795460

24 Patent erteilt: 31.01.1983

45 Patentschrift
veröffentlicht: 31.01.1983

72 Erfinder:
James H. Dube, Mobile/AL (US)
Ralph Miller, Pleasantville/NY (US)

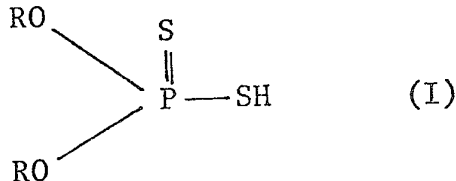
54 Verfahren zur Gewinnung von reinen 0,0-Dialkyldithiophosphorsäuren.

57 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung von reinen 0,0-Dialkyldithiophosphorsäuren aus dem bei der Umsetzung von Phosphorpentasulfid mit 4 Äquivalenten eines Alkanols erhaltenen Reaktionsprodukt. Das Verfahren besteht darin, dass man das Rohprodukt zunächst mit einem wässrigen Extraktionsmittel extrahiert, anschliessend den erhaltenen wässrigen Extrakt mit einem inerten organischen Lösungsmittel extrahiert und dann aus dem erhaltenen, organischen Extrakt durch Abdampfen des Lösungsmittels reine 0,0-Dialkyldithiophosphorsäure gewinnt.

Die nach dem erfindungsgemässen Verfahren herstellbaren 0,0-Dialkyldithiophosphorsäuren sind wertvolle Zwischenprodukte zur Herstellung von insektiziden Wirkstoffen.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Gewinnung von reinen O,O-Dialkyldithiophosphorsäuren der Formel I



in welcher R eine Alkylgruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen bedeutet, aus dem bei der Umsetzung von Phosphorpentasulfid mit 4 Äquivalenten eines Alkanols mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen erhaltenen Rohprodukt, dadurch gekennzeichnet, dass man das Rohprodukt zunächst mit einem wässrigen Extraktionsmittel extrahiert, anschliessend den erhaltenen wässrigen Extrakt mit einem inerten, organischen Lösungsmittel extrahiert und dann aus dem erhaltenen, organischen Extrakt reine O,O-Dialkyldithiophosphorsäure der Formel I durch Abdampfen des Lösungsmittels gewinnt.

2. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als wässriges Extraktionsmittel Wasser oder eine wässrige Lösung einer anorganischen Substanz, die gegenüber den O,O-Dialkyldithiophosphorsäuren der Formel I inert ist und deren Löslichkeit in Wasser vermindert, verwendet.

3. Verfahren nach Patentanspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass man als wässriges Extraktionsmittel eine wässrige Lösung von Chlorwasserstoff, Schwefelsäure oder Phosphorsäure oder ein Salz einer dieser Säuren verwendet.

4. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Extraktion der rohen O,O-Dialkyldithiophosphorsäure mit dem wässrigen Extraktionsmittel bei Temperaturen zwischen 10 und 35°C durchführt.

5. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis des Volumens des wässrigen Extraktionsmittels zum Volumen der rohen O,O-Dialkyldithiophosphorsäure 2 bis 5:1, vorzugsweise 2 bis 3:1, beträgt.

6. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als wässriges Extraktionsmittel eine 10 bis 20%ige Schwefelsäure verwendet.

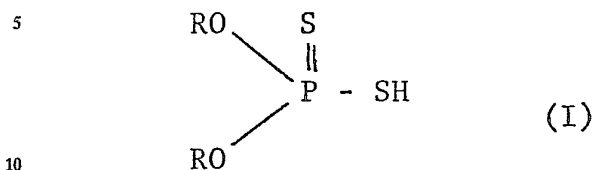
7. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als inertes, organisches Lösungsmittel chlorierte Kohlenwasserstoffe, aromatische Kohlenwasserstoffe oder Äther verwendet.

8. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als inertes, organisches Lösungsmittel Methylenchlorid, Dichloräthan, Trichloräthan, Chloroform, Kohlenstofftetrachlorid, Benzol, Toluol oder Xylol verwendet.

9. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Extraktion des durch Extraktion der rohen O,O-Dialkyldithiophosphorsäure mit Wasser erhaltenen wässrigen Lösung der reinen O,O-Dialkyldithiophosphorsäure der Formel I mit dem inerten, organischen Lösungsmittel bei Temperaturen zwischen 10 und 35°C durchführt.

10. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man aus der erhaltenen Lösung der reinen O,O-Dialkyldithiophosphorsäure der Formel I in dem inerten organischen Lösungsmittel das Lösungsmittel durch Vakuumdestillation abtrennt.

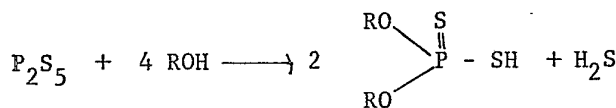
Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Gewinnung von reinen O,O-Dialkyldithiophosphorsäuren der Formel I



in welcher R eine Alkylgruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen bedeutet, aus dem bei der Umsetzung von Phosphorpentasulfid mit 4 Äquivalenten eines Alkanols mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen erhaltenen Rohprodukt.

O,O-Dialkyldithiophosphorsäuren der Formel I sind wertvolle Zwischenprodukte zur Herstellung von Thiophosphorsäurederivaten von 1,3,4-Thiadiazol-2-on- oder -thionverbindungen der im US-Patent 3 230 230 beschriebenen Art. Von diesen Verbindungen ist insbesondere das O,O-Dimethyl-S-[2-methoxy-1,3,4-thiadiazol-5-(4H)-onyl-(4)-methyl]-dithiophosphat (Medidathion, Suprazid), welches als Insektizid kommerzielle Bedeutung erlangt hat, zu nennen.

Die O,O-Dialkyldithiophosphorsäuren der Formel I werden in bekannter Weise durch Umsetzung von Phosphorpentasulfid mit 4 Äquivalenten eines niederen Alkanols in Abwesenheit oder in Anwesenheit eines Katalysators, z. B. Ammoniak (vgl. Britisches Patent 1 228 528) oder einem Amin (vgl. US-Patent 3 573 293) hergestellt. Dieses Verfahren kann durch das folgende Reaktionsschema dargestellt werden:



wobei R eine Alkylgruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen bedeutet.

Unglücklicherweise entstehen bei dieser Reaktion auch bei Verwendung eines Katalysators nicht nur die gewünschten O,O-Dialkyldithiophosphorsäuren, sondern auch verschiedene unerwünschte Nebenprodukte oder Verunreinigungen wie z. B. O,O,S-Trialkyldithiophosphate [(RO)₂P(S)SR], O,O,O-Trialkylthiophosphate [(RO)₃P(S)], Bis-[dialkoxythiophosphoryl]-sulfid [(RO)₂P(S)-S-P(S)(OR)₂] und Bis-[dialkoxyphosphino]-sulfid [(RO)₂P-S-P(OR)₂]. Jedes dieser Nebenprodukte kann in Mengen von bis zu 5% d. Th. gebildet werden.

Aufgrund dieser Gegebenheiten besteht das bei der Umsetzung an Phosphorpentasulfid mit 4 Äquivalenten eines niederen Alkanols erhaltene Reaktionsprodukt zu 90% der Theorie oder weniger aus der gewünschten O,O-Dialkyldithiophosphorsäure und zu 10% der Theorie oder mehr aus den vorgenannten unerwünschten Nebenprodukten. Diese rohe O,O-Dialkyldithiophosphorsäure muss vor der Überführung in die vorgenannten Thiophosphorsäurederivate von 1,3,4-Thiadiazol-2-on oder -thion gereinigt werden, um diese Produkte in der erforderlichen Reinheit und Qualität zu erhalten. Für diese Reinigung bestehen bereits einige Standardmethoden, z. B. die Ammoniumsalz-Methode oder verschiedene Destillationsmethoden.

Die Ammoniumsalz-Methode besteht darin, dass man die O,O-Di-niederalkyldithiophosphorsäuren aus einer Lösung des bei der Umsetzung von Phosphorpentasulfid mit 4 Äquivalenten eines niederen Alkanols erhaltenen Rohprodukts durch Einleiten von gasförmigem Ammoniak als Ammoniumsalz ausfällt, filtriert und das Ammoniumsalz nochmals in einem organischen Lösungsmittel aufschlämmt und anschliessend durch Einleiten von gasförmigem Chlorwasserstoff spaltet. Die reine O,O-Dialkyldithiophosphorsäure wird dann nach Abtrennung des gebilde-

ten Ammoniumchlorids durch Abdampfen des organischen Lösungsmittels gewonnen. Diese Methode ist mit mehreren Nachteilen behaftet. So ist es beispielsweise schwierig, die bei der Zugabe von Ammoniak und Chlorwasserstoff auftretende Rauchentwicklung zu kontrollieren. Weitere Probleme stellen das Abwasser dieses Verfahrens und die Handhabung der Rohmaterialien sowie die Lagerung der einzelnen Produkte dar.

Als geeignetes Destillationsverfahren zur Reinigung des bei der Umsetzung von Phosphorpentasulfid mit 4 Äquivalenten eines niederen Alkanols erhaltenen Reaktionsprodukts ist beispielsweise die Vakuumdestillation bekannt. Sie kann sowohl mit dem gesamten Ansatz als auch als Dünnschichtverdampfung durchgeführt werden. Diese Destillationsmethoden sind insofern nachteilig, als während der Destillation ständig ein sehr hohes Vakuum aufrechterhalten werden muss. Die Substanzen sind thermisch instabil und zersetzen sich bei Überhitzung heftig mit schneller Gasentwicklung. Daher sind alle vorgenannten Reinigungsmethoden vom Standpunkt einer sicheren, effizienten und wirtschaftlichen grosstechnischen Durchführung unbefriedigend.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Gewinnung von reiner O,O-Dialkyldithiophosphorsäure aus der bei der Umsetzung von Phosphorpentasulfid mit 4 Äquivalenten eines niederen Alkanols erhaltenen Rohprodukt vorzusehen, das die vorgenannten Nachteile vermeidet und auf billige und sichere Art die grosstechnische Reindarstellung von O,O-Di-niederalkyldithiophosphorsäure ermöglicht.

Es wurde gefunden, dass man reine O,O-Di-niederalkyldithiophosphorsäure der Formel I aus roher, durch Umsetzung von Phosphorpentasulfid mit 4 Äquivalenten eines Alkanols mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen erhaltener O,O-Dialkyldithiophosphorsäure gewinnen kann, wenn man die rohe O,O-Dialkyldithiophosphorsäure zunächst mit einem wässrigen Extraktionsmittel extrahiert, anschliessend den erhaltenen wässrigen Extrakt mit einem inerten, organischen Lösungsmittel extrahiert und dann aus dem erhaltenen, organischen Extrakt reine O,O-Dialkyldithiophosphorsäure der Formel I durch Abdampfen des Lösungsmittels gewinnt.

Als wässrige Extraktionsmittel kommen Wasser oder wässrige Lösungen von anorganischen Substanzen in Betracht, die gegenüber den O,O-Dialkyldithiophosphorsäuren der Formel I inert sind und deren Löslichkeit in Wasser vermindern. Geeignete anorganische Substanzen sind beispielsweise Chlorwasserstoff, Schwefelsäure und Phosphorsäure und Salze davon, beispielsweise Alkalimetallsalze, die nicht mit den O,O-Dialkyldithiophosphorsäuren der Formel I reagieren.

Die im ersten Schritt des erfindungsgemässen Verfahrens durchgeführte Extraktion der rohen O,O-Dialkyldithiophosphorsäure mit dem wässrigen Extraktionsmittel wird bei Temperaturen zwischen 10 und 35°C durchgeführt. Das Verhältnis des Volumens des wässrigen Extraktionsmittels zum Volumen der rohen O,O-Dialkyldithiophosphorsäure beträgt 2 bis 5:1, vorzugsweise 2 bis 3:1.

Der erste Verfahrensschritt wird in der Weise durchgeführt, dass man die rohe O,O-Dialkyldithiophosphorsäure bis zur Einstellung des Verteilungsgleichgewichts innig mit dem wässrigen Extraktionsmittel vermischt und anschliessend die wässrige Phase von der nicht wässrigen Phase abtrennt. Man erhält so eine wässrige Lösung der Hauptmenge der O,O-Dialkyldithiophosphorsäure der Formel I, während die nichtwässrige Phase neben wenig O,O-Dialkyldithiophosphorsäure der Formel I die Hauptmenge der Verunreinigungen enthält. Es ist vorteilhaft, im ersten Verfahrensschritt als wässriges Extraktionsmittel eine wässrige Lösung einer der vorgenannten anorganischen Substanzen zu verwenden, da hierdurch infolge der herabgesetzten Löslichkeit der O,O-Dialkyldithiophosphorsäure der Formel I in der wässrigen Phase die anschliessende Extraktion der O,O-Dialkyldithiophosphorsäure

der Formel I mit einem organischen Lösungsmittel erleichtert wird. Ein bevorzugtes wässriges Extraktionsmittel ist verdünnte Schwefelsäure mit 10 bis 20 Gew.-% Schwefelsäure.

Im zweiten Verfahrensschritt wird dann die erhaltene wässrige Lösung der O,O-Dialkyldithiophosphorsäure der Formel I bis zur Einstellung des Verteilungsgleichgewichts mit einem stabilen, mit Wasser nicht mischbaren, flüchtigen, organischen Lösungsmittel bei Temperaturen zwischen 10 und 35°C, vorzugsweise bei Raumtemperatur, in Kontakt gebracht. Nach der Einstellung des Verteilungsgleichgewichts werden die Phasen getrennt. Man erhält so als Extrakt eine Lösung der reinen O,O-Dialkyldithiophosphorsäure der Formel I in dem verwendeten organischen Lösungsmittel. Aus dieser Lösung wird die reine O,O-Dialkyldithiophosphorsäure der Formel I durch Abdampfen des Lösungsmittels gewonnen. Diese Operation wird vorzugsweise im Vakuum bei einer Temperatur durchgeführt, bei welcher im wesentlichen das gesamte Lösungsmittel, aber keine O,O-Dialkyldithiophosphorsäure der Formel I verdampft. Die Entfernung des Lösungsmittels kann diskontinuierlich oder kontinuierlich, beispielsweise in einem Dünnschichtverdampfer, erfolgen. Das verdampfte Lösungsmittel wird kondensiert und in die zweite Verfahrensstufe zurückgeführt. Als Rückstand wird reine O,O-Dialkyldithiophosphorsäure der Formel I erhalten.

Die erhaltene wässrige Phase, die ebenfalls noch reine O,O-Dialkyldithiophosphorsäure der Formel I enthält, wird in die erste Verfahrensstufe zurückgeführt und erneut zur Extraktion roher O,O-Dialkyldithiophosphorsäure verwendet.

Geeignete organische, mit Wasser nicht mischbare Lösungsmittel sind chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid, Dichloräthan, Trichloräthan, Chloroform und Kohlenstofftetrachlorid, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol und Xylol und Äther, vorausgesetzt, dass sie bei 1 Torr unter 45°C sieden und nicht mit Wasser mischbar sind.

Das erfindungsgemässe Verfahren kann sowohl diskontinuierlich als auch kontinuierlich durchgeführt werden. Die kontinuierliche Durchführung des Verfahrens ist bevorzugt, wenn grosse Mengen reiner O,O-Dialkyldithiophosphorsäure der Formel I produziert werden sollen. In diesem Fall ist es bevorzugt,

dass in der zweiten Verfahrensstufe verwendete, organische Lösungsmittel durch Dünnschicht-Verdampfung abzutrennen.

Wie in Beispiel 1 noch gezeigt werden wird, ist es nicht möglich, durch eine Vielzahl von diskontinuierlich durchgeführten Extraktionen eine hohe Ausbeute an reiner O,O-Dialkyldithiophosphorsäure der Formel I zu gewinnen. Dies gilt auch dann, wenn ein grosses Mengenverhältnis von organischen Lösungsmittel zu Wasser angewendet wird.

Es wurde gefunden, dass, wenn die Konzentration von Dialkyldithiophosphorsäure der Formel I in Wasser sich 20 Gew.-% nähert, Wasser ein viel grösseres Lösungsvermögen für die O,O-Dialkyldithiophosphorsäure der Formel I besitzt als das organische Lösungsmittel. Es ist daher nicht wirtschaftlich, wässrige Lösungen zu extrahieren, die weniger als etwa 20 Gew.-% O,O-Dialkyldithiophosphorsäure der Formel I enthalten.

Wenn das Lösungsvermögen von Wasser für die O,O-Dialkyldithiophosphorsäuren der Formel I durch Zusatz der vorgenannten, anorganischen Substanzen vermindert wird, ist es möglich, praktisch die gesamte O,O-Dialkyldithiophosphorsäure der Formel I aus der wässrigen Lösung zu extrahieren. Dies wird durch das beigefügte Diagramm erläutert.

Die einzelnen Punkte dieses Diagramms wurden wie erfolgt erhalten:

Es wurde zunächst eine gesättigte Lösung von O,O-Dimethyldithiophosphorsäure in Wasser hergestellt. Ein Teil dieser Lösung wurde dann zusammen mit frischem Lösungsmittel (1,2-Dichloräthan) in einen Schütteltrichter überführt, einige Minuten geschüttelt und 10 bis 15 Minuten stehengelassen. Nach Trennung der beiden Schichten wurde dann die Konzentration

an O,O-Dimethyldithiophosphorsäure in jeder Phase bestimmt. Durch Variation des Gewichtsverhältnisses von O,O-Dimethyldithiophosphorsäure-Lösung zu frischem Lösungsmittel wurden genügend Messpunkte erhalten, um die Gleichgewichtskurve zu zeichnen. So wurde beispielsweise Punkt A durch Schütteln von 40 g Lösungsmittel und 10 g gesättigter, wässriger Lösung von O,O-Dimethyldithiophosphorsäure (39%) in einem Scheidetrichter erhalten. Nach Trennung der Phasen enthielt die Lösungsmittelschicht 5,5 Gew.-% O,O-Dimethyldithiophosphorsäure und die wässrige Schicht 21,8 Gew.-% O,O-Dimethyldithiophosphorsäure. Diese Analysenwerte wurden als Punkt A in das Diagramm eingezeichnet.

Nach dem gleichen Verfahren wurde unter Verwendung von 15%iger Schwefelsäure eine entsprechende Kurve erhalten. Der Vergleich beider Kurven zeigt, in welchem Ausmass die Schwefelsäure die Gleichgewichtskurve beeinflusst. Die beiden Kurven zeigen, dass O,O-Dimethyldithiophosphorsäure aus 15%iger Schwefelsäure vollständiger entfernt werden kann als aus reinem Wasser. Die Möglichkeit der Hydrolyse von O,O-Dimethyldithiophosphorsäure, die bei längerer Lagerung der aus dem zweiten Verfahrensschritt austretenden Lösung besteht, wird daher bei Verwendung von Schwefelsäure verringert. Dies zeigt den Vorteil der Verwendung von Schwefelsäure als Extraktionsmittel im ersten Verfahrensschritt des zweistufigen Extraktionsverfahrens.

Das erfindungsgemässe Verfahren ermöglicht es, unter Vermeidung der mit der bisherigen Vakuumdestillation verbundenen Sicherheitsrisiken O,O-Dialkyldithiophosphorsäuren der Formel I auf einfache Weise in reiner Form herzustellen. Es vermeidet ferner die Notwendigkeit der Herstellung von Ammoniumsalzen der O,O-Dialkyldithiophosphorsäuren der Formel I und deren anschliessende Spaltung, sowie die damit verbundenen Nachteile. Ferner wirkt sich die Reinheit des nach dem erfindungsgemässen Verfahren erhaltenen Produkts vorteilhaft auf die Qualität des daraus hergestellten insektiziden Wirkstoffes aus. Es erleichtert die Überführung in den insektiziden Wirkstoff durch die Wahl eines Lösungsmittels, das sowohl im Reinigungsverfahren als auch bei der nachfolgenden Umsetzung zum Endprodukt verwendet werden kann. Die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens wird durch die Möglichkeit der Wiedergewinnung und der Rückführung von nicht extrahierter O,O-Dialkyldithiophosphorsäure der Formel I gewährleistet. Obwohl die O,O-Dialkyldithiophosphorsäuren der Formel I in der ersten Stufe des erfindungsgemässen Verfahrens in wässriger Lösung vorliegen, eignet sich das Verfahren hervorragend zur grosstechnischen Anwendung. Dabei muss allerdings gewährleistet sein, dass die O,O-Dialkyldithiophosphorsäuren der Formel I, deren Instabilität wohl bekannt ist, nur während einer möglichst kurzen Zeit in Wasser vorliegen und dass die Temperatur der wässrigen Lösung 20 bis 25°C oder darunter liegt. Das erfindungsgemässe Verfahren wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert. Wenn nicht anders angegeben, sind Teile als Gewichtsteile, Prozent als Gewichtsprozent und Temperaturen in Grad Celsius zu verstehen.

Beispiel 1

Herstellung von reiner O,O-Dimethyldithiophosphorsäure

Eine Mischung von 557 g roher O,O-Dimethyldithiophosphorsäure (85%) und 1000 g Wasser wird in einem 2-l-Erlenmeyerkolben während 2 min heftig gerührt. Die Mischung wird dann in

einen 3-l-Scheidetrichter übergeführt und 5 min stehen gelassen, wobei sich die beiden flüssigen Phasen trennen. Die untere, organische Schicht, die die Hauptmenge der Verunreinigungen enthält, wird in den ursprünglich verwendeten Erlenmeyerkolben zurückgeführt.

Die obere, wässrige Schicht wird in einen zweiten Erlenmeyerkolben überführt. Nach Zugabe von 1000 g 1,2-Dichloräthan wird die erhaltene Mischung zunächst heftig gerührt und dann in einen 3-l-Scheidetrichter überführt. Nach Abtrennung der unteren, organischen Phase wird die wässrige Phase in den Erlenmeyerkolben zurückgeführt und nach Zugabe von weiteren 1000 g 1,2-Dichloräthan heftig gerührt. Auf diese Weise wird die Extraktion der wässrigen Phase mit jeweils 1000 g 1,2-Dichloräthan 5mal wiederholt, d. h. es werden insgesamt 5000 g 1,2-Dichloräthan zur Extraktion von 1000 g Wasser verwendet, das vorher zur Extraktion der rohen O,O-Dimethyldithiophosphorsäure verwendet wurde.

Aus den vereinigten Extrakten wird dann das 1,2-Dichloräthan bei einem Druck von 30 Torr abdestilliert, wobei die Temperatur stets unter 40°C gehalten wird. Als Rückstand wird 96%ige O,O-Dimethyldithiophosphorsäure erhalten.

Die Ausbeute an reiner O,O-Dimethyldithiophosphorsäure beträgt etwa 50%. Der grösste Teil der nicht isolierten O,O-Dimethyldithiophosphorsäure befindet sich in der wässrigen Phase.

Beispiel 2

Eine Mischung von 1300 g Wasser und 1000 g roher O,O-Dimethyldithiophosphorsäure (85%) wird zunächst 5 min heftig gerührt und dann in einen Scheidetrichter überführt. Nach Abtrennung der unteren, organischen Schicht wird die wässrige Schicht in ein mit einem Rührer versehenes Reaktionsgefäss überführt und nach Zugabe von 900 g 1,2-Dichloräthan während 5 min heftig gerührt. Dann wird die Mischung in einen Scheidetrichter überführt und die beiden Schichten getrennt. Die untere, organische Schicht wird abgezogen und in eine Destillationsapparatur überführt. Die obere, wässrige Schicht wird verworfen.

Aus der organischen Schicht wird das 1,2-Dichloräthan bei 5 Torr und 25°C abdestilliert. Als Rückstand werden 187,5 g 96,6%iger O,O-Dimethyldithiophosphorsäure erhalten.

Beispiel 3

Eine Mischung von 1500 g 15%iger Schwefelsäure und 1500 g roher O,O-Dimethyldithiophosphorsäure (85%) wird während 5 min heftig gerührt und dann in einen Scheidetrichter überführt und 15 min stehengelassen. Dann wird die untere, organische Schicht abgetrennt und verworfen. Die obere, wässrige Schicht wird in ein mit einem Rührer versehenes Reaktionsgefäss überführt und nach Zugabe von 1710 g 1,2-Dichloräthan während 15 min heftig gerührt. Anschliessend wird die Mischung in einen Scheidetrichter überführt und 5 min stehengelassen. Die untere, organische Schicht wird in eine Destillationsapparatur überführt. Die obere, wässrige Schicht wird verworfen. Aus der organischen Phase wird das 1,2-Dichloräthan bei 5 Torr und 25°C abdestilliert. Als Rückstand werden 190,5 g 96,3%ige O,O-Dimethyldithiophosphorsäure erhalten.

Die O,O-Diäthylthiophosphorsäure, die auf analoge Weise wie O,O-Dimethyldithiophosphorsäure ebenfalls in einen insektiziden Wirkstoff überführt werden kann, kann ebenfalls in analoger Weise mit einem analogen Resultat gereinigt werden.

Gleichgewichtskurven für die
 Extraktion von O,O-Dimethyl-
 dithiophosphorsäure (DMDTFS)
 aus wässrigen Lösungen mit
 1,2-Dichloräthan (DCAE)

- Wasser / DCAE
- 15 %ige H_2SO_4 / DCAE

% DMDTFS in wässriger
 Lösung

