



URZĄD
PATENTOWY
PRL

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszony: 23. XII. 1962 (P 100 382)

Pierwszeństwo: 28. XII. 1961 Włochy

Opublikowano: 26. VI. 1965

Kl. 12 o, 16

MKP C 07 f

UKD

9/16

Twórca wynalazku: Cezare Augusto Peri

Właściciel patentu: Montecatini Società Generale per l'Industria
Mineraria e Chimica, Mediolan (Włochy)

BIBLIOTEKA

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

**Sposób wytwarzania N-monometyloamidu kwasu
0,0-dwumetylodwutiofosforylooctowego**

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania krystalicznego N-monometyloamidu kwasu 0,0-dwumetylodwutiofosforylooctowego, o wysokim stopniu czystości przez aminowanie estru alkilowego lub aryłowego kwasu 0,0-dwumetylodwutiofosforylooctowego monometyloaminą.

Znaną jest reakcja prowadząca do tworzenia się amidów kwasu organicznego przez działanie aminą na odpowiedni ester alkilowy lub aryłowy. Reakcję tę można teoretycznie również stosować do wytwarzania alkiloamidów kwasów 0,0-dwualkilodwutiofosforylooctowych. W praktyce jednak stwierdzono, że można osiągnąć dobre wyniki tylko wtedy, gdy stosuje się specjalne środki i ściśle określone warunki prowadzenia procesu, które eliminują zachodzenie reakcji ubocznych.

Proces wytwarzania N-monometyloamidu kwasu 0,0-dwumetylodwutiofosforylooctowego zachodzi według równania przedstawionego na rysunku. W występujących w tym schemacie wzorach R oznacza grupę alkilową lub aryłową.

Reakcję można prowadzić w obecności organicznego rozpuszczalnika, w środowisku wodnym lub w środowisku z wody i rozpuszczalnika, w temperaturze od -15° do $+10^{\circ}\text{C}$. Oczywiście jest, że przebieg reakcji jest korzystniejszy, gdy w całej masie utrzymuje się jednolitą stałą temperaturę. Produkt o wysokiej czystości otrzymuje się z trudnością, gdy zanieczyszczenia rozpu-

2

szczają się przynajmniej częściowo w zwykłe stosowanych rozpuszczalnikach, razem z produktem końcowym. Wskutek tych zanieczyszczeń otrzymuje się produkt techniczny, zawierający 95—97% N-monometyloamidu kwasu 0,0-dwumetylodwutiofosforylooctowego.

Produkty o wyższym stopniu czystości można wówczas otrzymywać przez rekrytalizację z rozpuszczalników lub z wody lub przez frakcjonowaną krystalizację produktu w stanie stopionym, w znany sposób, co powoduje naturalnie, że cykl produkcyjny staje się bardziej złożonym i kosztownym.

W wytwarzaniu tego produktu w skali przemysłowej ma ogromne znaczenie, jak już wspomniano, żeby pożądana temperatura była stała w całej masie reakcyjnej. Podczas, gdy w laboratorium lub w produkcji na małą skalę nie ma trudności w utrzymywaniu jednolitej w całej masie temperatury, w dużej skali trudno jest uniknąć lokalnych wzrostów temperatury, o ile czas reakcji nadmiernie się przedłuży i trzeba się uciekać do skomplikowanego i kosztownego urządzenia. Z tego powodu wyniki otrzymane w laboratorium są nieco lepsze od otrzymywanych w skali przemysłowej.

Stwierdzono, że reakcja aminowania zachodzi najkorzystniej, gdy prowadzi się ją w środowisku, które nie reaguje z reagentami lub z końcowym produktem i ma temperaturę wrzenia

pod roboczym ciśnieniem od -15 do $+10^{\circ}\text{C}$, korzystnie w pobliżu 0°C ($+2$ do -2°C).

Według wynalazku aminowanie monometyloaminy estru alkilowego lub aryłowego kwasu 0,0-dwumetylodwutiofosforylooctowego prowadzi się w obecności nasyconych węglowodorów łańcuchowych lub cyklicznych, ewentualnie chlorowcowych lub ich mieszanin o temperaturze wrzenia w warunkach reakcji od -15°C do $+10^{\circ}\text{C}$, przy czym węglowodory te nie reagują ani z reagentami, ani z produktem końcowym, a produkt końcowy jest w nich nierozpuszczalny. Stałą i jednolitą temperaturę w całej masie reakcyjnej utrzymuje się dzięki równoczesnemu odparowywaniu i kondensacji rozpuszczalnika, czy też rozcieńczalnika.

Ciśnienie robocze może wynosić od 20 mm Hg do 30 atm.

Tytułem przykładu można wymienić następujące związki o temperaturach wrzenia w wyżej podanym zakresie, nie reagujące z reagentami ani z produktem końcowym: butan (temperatura wrzenia $0,6^{\circ}\text{C}$), CCl_3CF_3 (temperatura wrzenia -2°C), mieszanina z 79,5% CCl_3F i 20,5% CCl_2F_2 (temperatura wrzenia około 2°C), metylocyklopropan (temperatura wrzenia 0°C przy 700 mm Hg), dwuchlorodwufuorometan (temperatura wrzenia pod 3,5 atm = 0°C), propan (temperatura wrzenia $1,5^{\circ}\text{C}$ przy 5 atm), nadfluorobutan (temperatura wrzenia 0°C przy 800 mm Hg) 2-metylopropan (temperatura wrzenia 0°C przy 1000 mm Hg), $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ (temperatura wrzenia $-3,9^{\circ}\text{C}$ przy 400 mm Hg), CH_3Cl (temperatura wrzenia -6°C przy 2 atm.).

Z tych związków najkorzystniej stosuje się butan, którego temperatura wrzenia pod atmosferycznym ciśnieniem wynosi $0,6^{\circ}\text{C}$ i który miesza się z organicznymi reagentami. Ponadto nie wykazuje on praktycznie zdolności rozpuszczania końcowego produktu, a jednocześnie rozpuszcza produkty wyjściowe, produkty pośrednie lub zanieczyszczenia.

Korzystne jest stosowanie jako mieszaniny mieszaniny zawierającej 79,5% CCl_3F (temperatura wrzenia $+23^{\circ}\text{C}$) i 20,5% CCl_2F_2 (temperatura wrzenia -29°C), która wrze pod ciśnieniem atmosferycznym w temperaturze -2°C . Mieszanina ta jest szczególnie odpowiednia, ponieważ rozpuszcza się w niej ester metylowy kwasu 0,0-dwumetylodwutiofosforylooctowego, aminy i zanieczyszczenia lecz produkt końcowy jest w niej nierozpuszczalny.

Korzystna postać wynalazku polega na reakcji estru metylowego kwasu 0,0-dwumetylodwutiofosforylooctowego z monometyloaminą w wodnym roztworze w ilości 1 mol estru na 1–1,5 mola aminy, przy wprowadzaniu stopniowym aminy, prowadzonej w obecności ciekłego butanu, w naczyniu, zaopatrzonym w mieszadło i chłodnicę zwrotną (w której cyrkuluje ciekły amoniak). Temperaturę 0°C utrzymuje wrzący butan. N-monometyloamid kwasu 0,0-dwumetylodwutiofosforylooctowego powstaje stopniowo i wytrąca się w postaci krystalicznej. Po zakończeniu reakcji

w naczyniu znajduje się półstała masa, którą można przeprowadzić w stan ciekły przez dodanie wody oziębionej do temperatury bliskiej 0°C . Nadmiar aminy zobojętnia się rozcieńczonym H_2SO_4 utrzymywanym w temperaturze 0°C , aż do osiągnięcia wartości $\text{pH} = 6,5$ –7. Następnie końcowy produkt odsąca się z zawiesiny butanu i wody. Otrzymuje się N-monometyloamid kwasu 0,0-dwumetylodwutiofosforylooctowego w postaci kryształów, które po wysuszeniu wykazują zawartość 98–98,5% amidu.

Można również butan usunąć przez destylację zawiesiny wody i butanu w temperaturze nie wyższej od 2°C . Pozostałość odwirowuje się i otrzymamy produkt suszy w powietrzu.

Stosując mieszaniny zawierające 79,5% CCl_3F i 20,5% CCl_2F_2 w procesie analogicznym do opisanego osiąga się lepsze wyniki niż z butanem. Otrzymuje się produkt, zawierający 99,5% — 99,8% N-monometyloamidu kwasu 0,0-dwumetylodwutiofosforylooctowego. Produkt jest krystaliczny, w postaci igieł jasno-żółtych.

Inna korzyść ze stosowania chloro-fluoro-metanów wynika z ich niezdolności do zapalania się.

Następujące przykłady wyjaśniają wynalazek.

Przykład I. 750 ml butanu wprowadza się do kolby 3-litrowej 3-szyjnej, zaopatrzonej w mieszadło, termometr zanurzający się w cieczy, wkraplacz na 250 ml i chłodnicę zwrotną o podwójnym krążeniu, w której cyrkuluje ciekły amoniak, po czym dodaje 460 g (2 mole) 97%-owego estru metylowego kwasu 0,0-dwumetylodwutiofosforylooctowego do cieczy w temperaturze wrzenia. Do energicznie mieszanej niejednorodnej mieszaniny wprowadza się z wkraplacza 261 g 34,3%-owego (2,4 mola) wodnego roztworu monometyloaminy.

Monometyloaminę wprowadza się stopniowo w ciągu 2 godzin, podczas utrzymywania temperatury około 0°C za pomocą wrzącego butanu. Po wprowadzeniu około 140 ml roztworu monometyloaminy monometyloamid kwasu 0,0-dwumetylodwutiofosforylooctowego zaczyna się wydzielać w stanie krystalicznym.

Po zakończeniu wprowadzania aminy mieszaninę reakcyjną miesza się dalej w ciągu 2 godzin w wrzącym butanie. Do półciekłej masy dodaje się 250 ml wody oziębionej do około 0°C . Następnie nadmiar aminy zobojętnia się za pomocą około 290 ml 7,5%-owego roztworu H_2SO_4 , uprzednio oziębionego do temperatury 0°C , aż do osiągnięcia wartości $\text{pH} = 6,5$ –7.

Po zakończeniu zobojętniania chłodnicę zwrotną zastępuje się chłodnicą zwykłą i usuwa butan przez destylację aż do osiągnięcia temperatury wewnętrznej maksymalnie 2°C . Pozostałe ślady butanu usuwa się przez odparowanie pod próżnią. Pozostałość odwirowuje się i suszy na powietrzu w temperaturze pokojowej. Po 70 godzinach suszenia otrzymuje się 355 g monometyloamidu kwasu 0,0-dwumetylodwutiofosforylooctowego o temperaturze krzepnięcia $48,4^{\circ}\text{C}$. Oznaczenie arsenometryczne (metoda Fusco, Mar-

chese Placucci, Losco, „La Chimica e l' Industria”, 42 (1960), 337) wykazuje zawartość końcowego produktu w ilości 97,51%, a zawartość azotu amidowego w ilości 98,76%.

Przykład II. Postępuje się jak w przykładzie I aż do zubożenia za pomocą H_2SO_4 , po czym odwirowuje się zawiesinę butan-woda i stały produkt suszy na powietrzu w temperaturze pokojowej. Po 70 godzinach suszenia otrzymuje się 360 g monometyloamidu kwasu 0,0-dwumetylodwutiofosforylooctowego, o temperaturze topnienia 49,2%. Arsenometryczne oznaczenie produktu wykazuje zawartość 98,28% amidu. Zawartość azotu amidowego — 98,90%.

Przykład III. Postępuje się jak w przykładzie II, z wyjątkiem tego, że butan zastępuje się mieszaniną 79,5% CCl_3F i 20,5% CCl_2F_2 . W mieszaninie tej o temperaturze wrzenia $-2^\circ C$ rozpuszcza się ester metylowy kwasu 0,0-dwumetylodwutiofosforylooctowego całkowicie, przez co aminowanie prowadzi się w roztworze, a nie w zawiesinie, jak w poprzednich przykładach. Wytrąca się 366 g monometyloamidu kwasu 0,0-dwumetylodwutiofosforylooctowego, o temperaturze topnienia 49,1°C. Oznaczenie arsenometryczne wykazuje 99,68% zawartości amidu, a azotu amidowego — 99,15%.

Przykład IV. Prowadząc operacje jak w przykładzie I stosuje się propan zamiast butanu i aminowanie prowadzi się pod ciśnieniem 5 atmosfer, tak żeby utrzymać temperaturę około $0^\circ C$. Następnie propan usuwa się przez destylację, również w temperaturze $0^\circ C$. Wyosobnienie monometyloamidu kwasu 0,0-dwumetylodwutiofosforylooctowego prowadzi się w sposób opisany w przykładzie I.

Otrzymuje się 350 g monometyloamidu kwasu 0,0-dwumetylodwutiofosforylooctowego, o temperaturze zestalania się $48^\circ C$. Oznaczenie arsenometryczne wykazuje zawartość produktu w ilości 97,4%, a azotu amidowego w ilości 98,5%.

Przykład V. Postępuje się jak w przykładzie III, z tym wyjątkiem, że jako środowisko reakcyjne stosuje się mieszaninę z 90% CCl_3F

i 10% CCl_2F_2 o temperaturze wrzenia $+10^\circ C$. W mieszaninie tej rozpuszcza się ester metylowy kwasu 0,0-dwumetylodwutiofosforylooctowego i uboczne produkty reakcji, wskutek tego aminowanie estru zachodzi w roztworze, a nie w zawiesinie jak w przykładach I i II. Otrzymuje się 250 g monometyloamidu kwasu 0,0-dwumetylodwutiofosforylooctowego w postaci osadu, mającego temperaturę zestalania się $49^\circ C$. Oznaczenie arsenometryczne wykazało zawartość produktu 98,2%, a azotu amidowego 98%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania N - monometyloamidu kwasu 0,0-dwumetylodwutiofosforylooctowego przez aminowanie estru alkilowego lub aryloвого kwasu 0,0-dwumetylodwutiofosforylooctowego monometyloaminą, **znamienny tym**, że aminowanie prowadzi się w obecności nasyconych węglowodorów łańcuchowych lub cyklicznych, ewentualnie chlorowcowanych lub ich mieszanin, o temperaturze wrzenia w warunkach reakcyjnych od -15° do $+10^\circ C$, nie reagujących z reagentami i z produktem końcowym, w których produkt końcowy nie rozpuszcza się, przy czym stałą i jednolitą w całej masie reakcyjnej temperaturę utrzymuje się dzięki równoczesnemu odparowywaniu i kondensacji rozpuszczalnika, ewentualnie rozcieńczalnika.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że korzystnie stosuje się jako rozpuszczalnik, ewentualnie rozcieńczalnik związki, których temperatura wrzenia wynosi od -2° do $+2^\circ C$.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces prowadzi się korzystnie w obecności butanu.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces prowadzi się korzystnie w obecności mieszaniny organicznych związków chlorofluorowych.
5. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że stosuje się mieszaninę, zawierającą 79,5% CCl_3F i 20% CCl_2F_2 .

