

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT (11) 146854 B



DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENET

(21) Patentansøgning nr.: 4139/81

(51) Int.Cl.³: C 07 F 9/20

(22) Indleveringsdag: 17 sep 1981

(41) Alm. tilgængelig: 18 mar 1982

(44) Fremlagt: 23 jan 1984

(86) International ansøgning nr.: --

(30) Prioritet: 17 sep 1980 US 188153

(71) Ansøger: *STAUFFER CHEMICAL COMPANY; New York, US.

(72) Opfinder: James Wilson *Watson Jr.; US, Michael Paul *Silvon; US, Brian Joseph *Lobo; US.

(74) Fuldmægtig: Firmaet Chas. Hude

(54) Fremgangsmåde til fremstilling af dialkylphosphorchloridthionater

(57) Sammen drag:

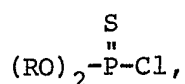
SAMMEN DRAG

4139-81

Fremgangsmåde til fremstilling af lavere dialkylestere af phosphorchloridthiosyre ved chlorering af dialkylestere af dithiophosphorsyre, hvor chloret, der tilsættes efter tilsætningen af fra 0,63 til 0,86 mol chlor pr. mol dithiophosphorsyre-esteren er fortyndet med en inaktiv gas. Fremgangsmåden giver forbedrede produktudbytter og renhed og muliggør simpel HCl-udvinding.

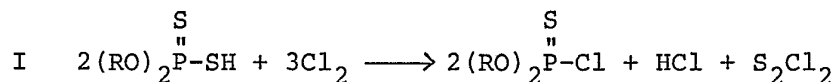
DK 146854 B

Opfindelsen angår en særlig fremgangsmåde til fremstilling af dialkylphosphorchloridthionater med den almene formel

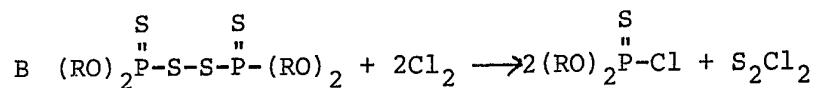
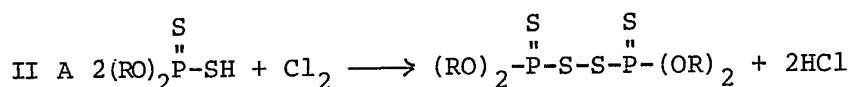


- 5 hvori R er alkyl med 1 - 8 carbonatomer, ved omsætning af dialkylphosphordithiosyre med chlogas i to trin, hvor der i første trin tilsættes fra 0,63 til 0,86 mol chlor pr. mol dialkylphosphordithiosyre, medens der i andet trin tilsættes fra 0,04 til 0,87 mol chlor pr. mol dialkylphosphordithio=
- 10 syre. De fremstillede forbindelser udmærker sig ved nærværelse af to estergrupper foruden syrechloridgruppen.

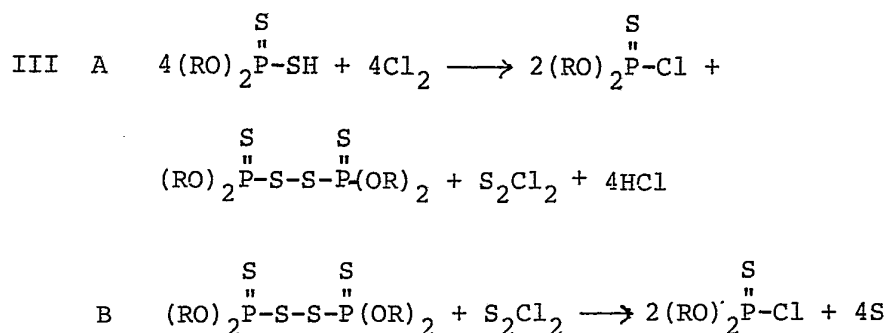
En mulig reaktionsvej er:



- 15 hvori R er C₁-C₈ alkyl. Den ovennævnte reaktion antages at forløbe i følgende trin:



eller i nedenstående to trin, afhængigt af de mol chlor, der omsættes med dithiosyren:



Thionaterne er værdifulde mellemprodukter ved fremstillingen af pesticide midler, flotationsmidler, plastificeringsmidler, smørende olieadditiver, gummi-hærdningsmidler, flammehæmmende midler og mange andre nyttige kemikalier.

- 5 Der er allerede blevet beskrevet en række fremgangsmåder til fremstilling af alkylphosphorchloridthionater ved omsætning af en alkylphosphordithiosyre med chlorgas (jfr. US patentskrifterne nr. 3.897.523, 3.794.703, 3.089.890, 2.692.893 og 2.482.063, britisk patentskrift nr. 646.188 og DE patentskrift 10 nr. 1.801.432).

- Afhængigt af den særlige fremgangsmåde, som vælges til fremstilling af dialkylphosphorchloridthionaterne, fås der uvægerligt biprodukter såsom HCl, S₂Cl₂ eller svovl eller en blanding heraf. Disse produkter, som er kraftigt forurenede, 15 er det teknisk og kommercielt vanskeligt at anvende eller nedbryde under økologisk gunstige betingelser.

- I den kendte teknik har man angivet, at fortynding af chloret ved fremstillingen af dialkylphosphorchloridthionater giver et bedre udbytte af produktet. Blandt de adskillige fremgangs- 20 måder, som angiver fortynding af chloret til opnåelse af højere udbytter af dialkylphosphorchloridthionater, er fremgangsmåderne, der er angivet i US patentskrifterne nr. 4.078.023, nr. 4.173.603 og nr. 3.356.744.

US patentskrift nr. 4.078.023 angiver en fremgangsmåde til fremstilling af dialkylphosphorchloridthionater ved chlore-ring af dithiosyren i en totrinsproces, hvorved chlor-reaktanten fortyndes i begge trin.

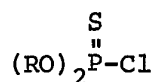
- 5 US patentskrift nr. 4.173.603 angiver en kontinuerlig fremgangsmåde til fremstilling af dialkylphosphordithiosyre og dialkylphosphorchloridthionater, idet sidstnævnte fremstilles ved at omsætte dithiosyren kontinuerligt med nitrogenfortyndet chlor. US patentskrift nr. 3.356.744 angiver på lignende måde
10 omsætning af en P_2S_5 -suspension med chlor og en alkohol, hvor chloret fortyndes med en inaktiv gas såsom nitrogen.

- Den ovennævnte kendte teknik angiver således fortynding af alt chloret, der tilsættes i reaktionsprocessen, med den inaktive gas. Den kendte fremgangsmåde til fortynding af alt
15 chloret, der omsættes med dithiosyren som beskrevet ovenfor, giver, selv om den resulterer i et forøget produktudbytte, en besværlig produktionsproces, da den fortyndende gas også fortynder HCl-biproduktet og gør udvindingen heraf mere vanskelig.

- Ifølge opfindelsen tilvejebringes der en fremgangsmåde til
20 fremstilling af dialkylphosphorchloridthionater, som løser ulemperne ved den hidtil kendte proces og fordelagtigt giver et renere produkt i højere udbytter.

- Det har vist sig, at når kun det chlor, der tilsættes efter tilsætningen af de første 0,63-0,86 mol chlor pr. mol dialkylphosphordithiosyre, fortyndes med en inaktiv gas, opnås der
25 langt bedre resultater end med den kendte fremgangsmåde.

Opfindelsen angår således en fremgangsmåde til fremstilling af dialkylphosphorchloridthionater med formelen



hvor i R er alkyl med 1 - 8 carbonatomer, ved omsætning af dialkylphosphordithiosyre med chlorgas i to trin, hvor der i første trin tilsættes fra 0,63 til 0,86 mol chlor pr. mol dialkylphosphordithiosyre, medens der i andet trin tilsættes
5 fra 0,04 til 0,87 mol chlor pr. mol dialkylphosphordithiosyre, hvilken fremgangsmåde er ejendommelig ved, at der i første trin anvendes ufortyndet chlor, medens der i andet trin anvendes chlor, der er fortyndet med en inaktiv gas.

Den hidtil ukendte fremgangsmåde kan anvendes til chargevise,
10 kontinuerlige eller halvkontinuerlige fremgangsmåder til fremstilling af dialkylphosphorchloridthionater.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen kan således anvendes til en chargevis proces som beskrevet i US patentskrift nr. 3.794.703 til fremstilling af dialkylphosphorchloridthionater, hvilken
15 fremgangsmåde omfatter omsætning af dialkylphosphordithiosyre med chlorgas, hvori chloret, som tilsættes efter tilsætningen af fra 0,63 til 0,86 mol chlor pr. ca. 1 mol dialkylphosphordithiosyre, fortyndes med en inaktiv gas i et forhold fra ca. 1:1 til 1:8, fortrinsvis i et forhold af inaktiv gas
20 til chlor fra ca. 1:1 til 4:1.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen kan yderligere anvendes til en kontinuerlig fremgangsmåde til fremstilling af dialkylphosphorchloridthionater, hvori dialkylphosphordithiosyre omsættes med chlorgassen i en tottrinsproces som beskrevet i
25 US patentskrift nr. 3.897.523. Ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen fortyndes chloret, der tilsættes efter den første tilsætning af fra 0,63 til 0,86 mol chlor pr. ca. 1 mol dialkylphosphordithiosyre, med en inaktiv gas, fortrinsvis i et forhold af inaktiv gas til chlor fra ca. 1:1 til 4:1.

30 Opfindelsen omfatter også en halvkontinuerlig fremgangsmåde til fremstilling af dialkylphosphorchloridthionater ved reaktion af dialkylphosphordithiosyre med chlorgas, hvori

chloreringen i begyndelsen gennemføres som i det første chloreringstrin af den kontinuerlige proces (US patentskrift nr. 3.897.523), og chloreringen derefter fuldendes i en chargevis proces, hvori chloret, der tilsættes efter tilsætningen af fra 0,63 til 0,86 mol chlor pr. ca. 1 mol dialkylphosphordithiosyre, fortyndes med en inaktiv gas, fortrinsvis i et forhold af inaktiv gas til chlor fra ca. 1:1 til 4:1.

Udtrykket "inaktiv gas" anvendes heri for en gas, som er i alt væsentligt inaktiv over for reaktionen af dialkylphosphordithiosyre med chlor. En sådan gas omfatter de inaktive gasser fra det periodiske system, men fortrinsvis nitrogen på grund af dets særdeles ikke-reaktive karakter, lettilgængelighed og pris. Ved udøvelsen af opfindelsen kan den inaktive gas hensigtsmæssigt recirkuleres, uden at det er nødvendigt at gribe til komplicerede genudvindingsforanstaltninger til at separere gassen fra andre biproduktgasser såsom HCl.

Ifølge den foreliggende opfindelse omsættes 0,95 - 1,1 mol af en dialkylphosphordithiosyre med fra 0,90 til 1,5 mol chlorgas til dannelselse af thionatproduktet. Under processen udvikles HCl og andre biprodukter som belyst i de ovennævnte ligninger.

HCl udvikles i almindelighed, før der er blevet sat 0,63 mol af chloret til reaktionszonen. Ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen vil fortynding af chloret, efter at 0,63 - 0,86 mol chlor er blevet tilsat, ikke fortynde den dannede mængde HCl, som derfor let kan udvindes. Som følge heraf kan de udstrømmende gasser fra fremgangsmådens andet trin ledes uden om til en simpel oprensningsanordning såsom en forbrændingsovn, eller den inaktive gas kan recirkuleres til fortynding af det til andet trin af processen tilførte chlor.

Et yderligere fordelagtigt træk ved den hidtil ukendte fremgangsmåde er, at den giver et produkt af forøget renhed i højere udbytter. Ved fremgangsmåden vil, efterhånden som

ufortyndet chlor reagerer med dithiosyren, noget bis(phosphor=thio)sulfid-mellemprodukt dannes, som også reagerer med chlor eller det andet biprodukt S_2Cl_2 til dannelse af yderligere produkt. Når koncentrationen af produktet stiger, vil chloret
5 også reagere med produktet. Ved at fortynde chloret, som tilsættes hen mod reaktionens afslutning, når koncentrationen af dialkylphosphorchloridthionatproduktet nærmer sig sin højeste værdi, hindres nedbrydning af produktet på grund af chlorreaktionen væsentligt. Fortynding af chloret får det
10 til mere selektivt at reagere med disulfidmellemproduktet til dannelse af yderligere produkt. Dette resulterer i forøgede udbytter og forbedret chloreffektivitet.

Den omhandlede fremgangsmåde kan som tidligere angivet anvendes til chargevise, kontinuerlige eller halvkontinuerlige
15 produktionsmetoder. I en chargevis proces omsættes f.eks. dithiosyren i begyndelsen med fra 0,63 til 0,86 mol chlor i én reaktionszone ved en temperatur fra $10^{\circ}C$ til $80^{\circ}C$ og fortrinsvis fra $40^{\circ}C$ til $60^{\circ}C$. Derefter fortyndes resten af chloret, som tilsættes i processen, med nitrogen, særligt fordelagtigt i et 1:1-4:1-forhold, og sættes til blandingen.
20 Efter endt chlortilsætning holdes reaktionsblandingen i en periode på almindeligvis ca. 1 time for at få dannet yderligere produkt ved den fortsatte chlorering med S_2Cl_2 . Derefter sættes vand langsomt til reaktionsblandingen for at hydrolysere eventuelt resterende svovlmonochlorid. Råproduktet opnås
25 derefter ved destillation af reaktionsblandingen.

Den ovenfor beskrevne chargevise proces kan også omfatte chlorering i et første trin af fra 0,8 til 0,91 mol af dithiosyre-
30 reaktanten i en reaktionszone med de i begyndelsen i processen tilsatte fra 0,63 til 0,86 mol chlor og derefter tilførsel af de resterende 0,15 til 0,3 mol af dithiosyren til reaktoren sammen med de resterende 0,04 til 0,87 mol af chloret, der er fortyndet med nitrogen. Efter endt chlortilsætning fortsætter processen som i den ovenfor beskrevne chargevise proces.

En kontinuerlig proces under anvendelse af fremgangsmåden ifølge opfindelsen omfatter kontinuerlig indføring af dialkylphosphordithiosyre og chloret i en første reaktionsblanding indeholdende dialkylphosphorchloridthionat holdt ved en temperatur fra ca. 40 til 80°C i en første chloreringszone, hvori dialkylphosphordithiosyre og chlor omsættes. Mængden af chlor, som indføres i den første chloreringszone, bør være fra ca. 0,63 til 0,86 mol chlor. Den første chloreringszones reaktionsblanding overføres så kontinuerligt til en anden chloreringszone, hvori første reaktionsblanding kontinuerligt omsættes med chlor, der er fortyndet med en inaktiv gas, i en anden reaktionsblanding holdt ved en temperatur fra 20°C til 80°C, idet de laveste temperaturer foretrækkes for at hæmme dannelsen af S₂Cl₂-biproduktet. Den i den anden chloreringszone indførte mængde chlor bør være tilstrækkelig til at bringe den samlede mængde chlor, som indføres i nævnte første og anden chloreringszone, op på mellem ca. 0,90 og ca. 1,5 mol chlor pr. 0,95-1,1 mol dialkylphosphordithiosyre. Kun det chlor, der tilsættes efter de i begyndelsen tilsatte fra 0,63 til 0,86 mol chlor, d.v.s. det chlor, der tilsættes i den anden chloreringszone, fortyndes med en inaktiv gas.

Som angivet i US patentskrift nr. 3.897.523 ledes reaktionsblandingen, som indeholder thionatproduktet med urenheder, til en kontinuert filmfordampningszone, hvor en dampformig fraktion, der omfatter thionatet, skilles fra blandingen og derpå ledes til en svaler, hvori størstedelen af dampen kondenseres til en væske, som indeholder thionatet og urenheder. Det rå eller urene kondensat ledes derpå til en rensningszone til fjernelse af urenhederne. Det rensede thionat i opløsning tørres så, og slutproduktet udvindes.

De efterfølgende eksempler tjener til nærmere belysning af den foreliggende opfindelse.

EKSEMPEL 1.

Dimethylphosphorchloridithionat (DMPCT) blev fremstillet i en reaktor i en chargevis proces ved chlorering af 166,3 g dimethylphosphordithiosyre (DMPTA) med 71 g chlor. Chloret blev tilført i løbet af en periode på 1 time ved en reaktions-

5 temperatur på 55°C. Efter tilførsel af ca. 0,85 mol af chloret (~60 g) blev der tilsat nitrogen til fortynding af det resterende chlor, og det hele blev ledt til reaktoren med en hastighed på 0,0198 m³/time. Reaktanterne blev så holdt i reaktoren i 1 time ved 60°C. Derefter blev vand tilsat

10 langsomt i løbet af 1/2 time, og reaktionsblandingen, som indeholdt produktet, blev derpå destilleret ved 80°C (med en dampetemperatur på 43°C) under et tryk på 1 mm Hg. DMPCT-destillatproduktet, der blev opnået, vejede 142,7 g svarende til et udbytte af rå DMPCT på 87,5%, beregnet på vægten af

15 anvendt DMPTA. Det ved gaskromatografi (GC) opnåede analyseresultat viste en renhed på 97,5%.

EKSEMPLERNE 2, 3, 4 og 5.

Den i eksempel 1 beskrevne fremgangsmåde blev gentaget under anvendelse af de samme vægtnøgder og reaktanter. Nitrogen

20 blev imidlertid tilført med en hastighed på 0,0793 m³/time til fortynding af de 11 g chlor til sidst svarende til et 4:1-forhold. Der blev opnået følgende resultater:

<u>Eksempel</u>	<u>Råudbytte DMPCT (beregnet på væg- ten af DMPTA)</u>	<u>Analyse af rå DMPCT (% ved gaskroma- tografi)</u>
2	79,6	97,2
3	87,6	94,3
4	79,6	97,1
5	90,5	96,0

KONTROLEKSEMPLER 1 og 2.

DMPCT blev fremstillet i to chargevis gennemførte kontrolprocesforløb. Den anvendte proces var den i eksempel 1 beskrevne under anvendelse af de samme reaktanter i de anførte mængder. I kontrolforsøgene blev det tilsatte chlor imidlertid ikke fortyndet. Der blev opnået følgende resultater:

	<u>DMPCT</u>	
	<u>Råudbytte (% beregnet på vægten af DMPTA)</u>	<u>Analyseresultat af råprodukt ved hjælp af gaskromatografi %</u>
Kontrol 1	78,8	89,4
Kontrol 2	77,6	87,9

10 EKSEMPEL 6.

DMPCT blev fremstillet i en reaktor til chargevis behandling som i de foregående eksempler, men der blev i begyndelsen chloreret 150,3 g DMPTA (hvilket repræsenterer 90% af den samlede mængde i processen omsatte DMPCT) med 60 g chlor (0,85 mol).

Yderligere 16,0 g DMPTA blev "dryppet" i reaktoren, medens nitrogen og chlor blev tilført i et 4:1 $N_2:Cl_2$ -forhold. Den samlede chlorering var tilendebragt i løbet af en periode på 1 time ved en reaktionstemperatur på 55°C. Reaktionsblandingen blev så holdt i 1 time ved 60°C før tilsætningen af vand. Blandingen blev destilleret ved en temperatur på 80°C (damp-temperatur på 42°C) under et vakuum på 0,3 mm Hg. Det opnåede DMPCT-destillatprodukt vejede 134,1 g svarende til et udbytte af rå DMPCT på 81,9%, beregnet på vægten af anvendt DMPTA, med en renhed på 97,9%.

EKSEMPEL 7.

- Diethylphosphorchloridthionat (DEPCT) blev fremstillet ved chlorering af 196 g diethylphosphordithiosyre (DEPTA) i en reaktor til chargevis behandling under anvendelse af 60 g chlor (0,85 mol). Yderligere 11 g chlor fortyndet med nitrogen i et 1:4-forhold blev derpå sat til reaktoren. Nitro=
- 5 genet blev ledt til det tilførte chlor med en hastighed på ca. $0,0793 \text{ m}^3/\text{time}$. Den samlede chlortilsætning var tilendebragt i løbet af en periode på 1 time ved en reaktionstemperatur på 55°C .
- 10 Efter chlorering blev reaktanterne holdt i 1 time ved 60°C . Derefter blev der tilsat vand, og reaktionsblandingen blev destilleret ved 87°C (damptemperatur 60°C) under et vakuum på 0,5 mm Hg. Det opnåede DEPCT-destillatprodukt vejede 161,8 g
- 15 svarende til et råudbytte på 83,9%, beregnet på vægten af det anvendte DEPTA, med en renhed på 99,2%.

EKSEMPEL 8.

- DEPCT blev fremstillet i en reaktor ved at chlorere 196 g DEPTA med 59,2 g chlor (85% af det samlede indhold). Yderligere 11,8 g chlor, der var fortyndet med nitrogen i et 1:4-
- 20 forhold, blev tilført til reaktoren. Hele chlortilsætningen var afsluttet i løbet af en periode på 1 time ved 55°C . Efter chloreringen blev reaktanterne holdt ved 60°C i 1 time. Der blev derpå tilsat vand, og reaktionsblandingen blev destilleret ved en temperatur på 86°C under et tryk på 0,5 mm
- 25 Hg. Det opnåede DEPCT-destillatprodukt vejede 165,4 g, hvilket svarer til et udbytte på 84,80%, beregnet på vægten af anvendt DEPTA, med en renhed på 99,6%.

EKSEMPEL 9.

Under anvendelse af fremgangsmåden fra eksempel 8 blev 196 g DEPTA i begyndelsen chloreret med 60 g chlor. De resterende 11 g (0,15 mol) chlor blev fortyndet med nitrogen i et 1:4-forhold. Efter endt chlorering blev chlortilførselsrørene gennemblæst med nitrogen for at sikre fuldstændig chlortilførsel, hvilket udgjorde en chlorering på 97,5%. Det opnåede DEPCT-destillat vejede 168,6 g svarende til et udbytte af rå DEPCT på 87,3%, beregnet på vægten af anvendt DEPTA, med en renhed på 99,4%.

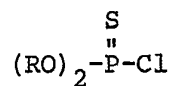
10 KONTROLEKSEMPLE 3 og 4.

Kontrol-DEPCT-produktionsforsøg blev gennemført under anvendelse af fremgangsmåden, der er angivet i eksemplerne 7 og 8 og de deri specificerede mængder af reaktanter, bortset fra at intet af det tilsatte chlor var fortyndet. Der blev opnået følgende resultater:

<u>Kontrol</u>	<u>DEPCT</u>	<u>Analyseresultat af råprodukt (% bestemt ved gaskromatografi)</u>
	<u>Råudbytte (% beregnet på vægten af DEPTA)</u>	
3	84,5	98,9
4	78,2	98,0

P a t e n t k r a v .

Fremgangsmåde til fremstilling af dialkylphosphorchloridthio-
nater med formlen



hvor R er alkyl med 1-8 carbonatomer, ved omsætning af di-alkylphosphordithiosyre med chlogas i to trin, hvor der i første trin tilsættes fra 0,63 til 0,86 mol chlor pr. mol di-alkylphosphordithiosyre, medens der i andet trin tilsættes fra 0,04 til 0,87 mol chlor pr. mol dialkylphosphordithiosyre, k e n d e t e g n e t ved, at der i første trin anvendes ufortyndet chlor, medens der i andet trin anvendes chlor, der er fortyndet med en inaktiv gas.

Fremdragne publikationer:

US patenter nr. 3356774, 3897523, 4078023, 4173603.