



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU 197 196

(11)(B 1)

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené

18 10 78

(21) PV 6769-78

(51) Int. Cl.³ C 07 C 155/06

(40) Zverejnené

31 07 79

(45) Vydané

15 08 83

(75)

Autor vynálezu

MACKO JOZEF ing.-CSc., PEZINOK, BÁTORA VOJTECH ing.-CSc., BRATISLAVA a
BYSTRICKÝ ĽUBOR ing., TRNAVA

(54)

Spôsob výroby amónnej soli kyseliny etylénbisditiokarbamidovej

1

Predmetom vynálezu je spôsob výroby amónnej soli kyseliny etylénbisditiokarbamidovej reakciou etyléndiaminu so sírouhlíkom v prostredí amoniaku.

Amónna sol' kyseliny etylénbisditiokarbamidovej je dôležitou východiskovou surovinou pre výrobu ditiokarbanátových fungicídov /prípravky na báze zinebu, manebu, mankozebu a ďalšie/, ktoré patria v súčasnosti k základným prípravkom na chemickú ochranu poľnohospodárskych kultúr proti chorobám spôsobovaným roznoými druhmi húb.

Z literatúry sú známe viaceré spôsoby prípravy amónnej soli kyseliny etylénbisditiokarbamidovej /USA pat. č. 2 844 623, USA pat.č.2 855 418, DOS č.1 081 446, chim.prom 3, 174-5, /1972/ a ďalšie/.

Je tiež známe, že jedným z nežiadúcich vedľajších produktov, prípadne produktov rozkladu samotných ditiokarbanátových fungicídov, prítomnom vo variabilnom množstve vo finálnych prípravkoch, je etyléntiomočovina /ETU/. Doterajšie výsledky toxikologického štúdia poukazujú na to, že ETU môže mať tumorogénické, teratogénické a goiterogénické účinky na pokusné zvieratá. Zvyšky ETU, stanovené na rôznych kultúrach po ošetrení ditiokarbamidovými fungicídmi, naznačujú možné riziká aj pre zdravie človeka, v prípade používania prípravkov s vysokým obsahom ETU /Ethylenethiourea, Pure a Appl. Chem., vol. 49, pp. 675-689 /1977//.

Teraz sa zistilo, že prvotným zdrojom tvorby ETU v ditiokarbanátových prípravkoch sú vodné roztoky príslušných solí etylénbisditiokarbamidovej kyseliny. Tak napríklad pri re-

produkci ktoréhokolvek zo známych spôsobov prípravy amónnej soli etylénbisditiokarbamidovej kyseliny vzniká rôzne množstvo ETU. Určujúce faktory vzniku ETU sú teplota a poradie pridávania jednotlivých reakčných komponentov.

Ďalej sa zistila nová skutočnosť, že pri zahrievaní vodných roztokov amónnej soli etylénbisditiokarbamidovej kyseliny na teploty vyššie ako 40°C , prebieha rozklad uvedenej soli za súčasného vzniku ETU. Množstvo ETU je úmerné vzrastu teploty. Tak napríklad pri zahrievaní 28,3 g 38,3%-ného vodného roztoku amónnej soli etylénbisditiokarbamidovej kyseliny 50 hodín na teplotu 60°C , vznikne 0,8 g 97,9%-nej ETU, čo predstavuje 85,7%-ný výťažok ETU vzhľadom na zníženie obsahu amónnej soli etylénbisditiokarbamidovej kyseliny. Zahrievaním 27,8 g 38,3%-ného vodného roztoku uvedenej soli 0,5 hodiny na teplotu refluxu /cca 95 až 97°C / vznikne 1,9 g 95,2%-nej ETU, čo predstavuje 91,3%-ný výťažok tvorby ETU, vzhľadom na zníženie obsahu amónnej soli etylénbisditiokarbamidovej kyseliny.

Pre správny priebeh tvorby amónnej soli etylénbisditiokarbamidovej kyseliny s minimálnymi vedľajšími reakciami je dôležité tiež poradie pridávania jednotlivých reakčných komponentov. Je výhodné pridávať sírouhľik k miešanému roztoku zmesi etyléndiamínu a amoniaku, avšak toto platí tiež len pre určité teplotné rozmedzie. Napríklad pridávaním sírouhľika k vodnému roztoku etyléndiamínu a čpavku pri teplote 45°C vzniká až do 10 % tuhých nerozpustných vedľajších látok, z ktorých sa identifikovalo ETU v množstve 20 %, elementárna siera 15 %, a zvyšok predstavovali produkty polysulfidického charakteru.

Nedostatky známych spôsobov výroby amónnej soli kyseliny etylénbisditiokarbamidovej reakciou etyléndiamínu so sírouhľikom v prostredí vodného roztoku amoniaku do značnej miery odstraňuje spôsob podľa vynálezu.

Podstata vynálezu spočíva v tom, že k zmesi etyléndiamínu a amoniaku vo vzájomnom molárnom pomere 1:2 až 1:2,1, reagujúcej vo forme vodného roztoku, obsahujúceho 5 až 125 mólov vody na 1 mól produktu reakcie, sa pri teplote 25 až 40°C za stáleho miešania pridáva sírouhľik v molárnom pomere 2:1 až 2,5:1 k východiskovému etyléndiamínu.

Z takto získavaného vodného roztoku amónnej soli etylénbisditiokarbamidovej kyseliny možno vyrábať kvalitné ditiokarbamátové fungicidy, ktoré obsahujú nežiadúcu ETU v množstvách odpovedajúcich len zlomkom percenta. O tom, že spôsob prípravy amónnej soli kyseliny etylénbisditiokarbamidovej má na obsah ETU prítomnej vo finálnych prípravkoch niektorých ditiokarbamátových fungicidov dôležitý vplyv, svedčí skutočnosť, že vzorky mankozebu /koordinačný komplex etylénbisditiokarbamidovej kyseliny s Mn a Zn/, pripravené z amónnej soli etylénbisditiokarbamidovej kyseliny, ktorej príprava prebiehala pri teplote 47 až 48°C , obsahovali až 0,85 % ETU vzhľadom na zistený obsah účinnej látky, zatiaľčo pri vzorkách mankozebu pripravovaných rovnakým postupom z amónnej soli etylénbisditiokarbamidovej kyseliny pripravenej spôsobom podľa vynálezu, obsah ETU neprevýšil hranicu 0,1 %.

Predmet vynálezu bližšie osvetľujú nasledujúce príklady.

P r í k l a d 1

Do trojhrdlej banky na 2 L, opatrenej miešadlom, teplomerom, prikvapkavacím lievikom a odvdzdušením prechádzajúcim cez spätný chladič sa vlialo 721 g vody a postupne sa prida-

lo 188,7 g 88%-ného vodného roztoku etyléndiamínu a 354,7 g 26,5%-ného vodného roztoku amoniaku. Teplota obsahu banky sa upravila na 30 °C a pri tejto teplote sa za dobrého miešania počas 1,5 hodiny po kvapkách pridalo pod hladinu 425 g sirouhlíka. Obsah banky sa ešte 2 hodiny pri uvedenej teplote miešal, potom schladil na teplotu 16 až 17 °C a zvažil. Získalo sa 1 680 g číreho, žltého roztoku amónnej soli etylénbisditiokarbamidovej kyseliny, ktorý obsahoval 39,35 % žiadanej soli. výťažok predstavuje 97,1 % teórie.

P r í k l a d 2

Do nerezového kotla na 300 l, opatreného vyhrievacím plášťom, teplomerom, turbínovým rýchlomiešadlom, privodnou rúrkou pre sirouhlík siahajúcou pod miešadlo a odvodušnením prechádzajúcim cez spätný, soľankou chladený chladič, sa navážilo 86,5 kg vody, ku ktorej sa postupne pridalo 22,8 kg 87,3%-ného vodného roztoku etyléndiamínu a 45,5 kg 24,8%-ného vodného amoniaku. K vodnému roztoku týchto aminor sa v priebehu 1,5 hodiny pri teplote 30 až 35 °C pridalo 51 kg sirouhlíka privodom pod miešadlo. Obsah kotla sa ešte 2 hodiny pri tejto teplote miešal, potom vyhrial na 40 °C a hneď schladil na 17 °C. Získalo sa 205 kg číreho 39,6%-ného vodného roztoku amónnej soli etylénbisditiokarbamidovej kyseliny, čo predstavuje 99,3%-ný výťažok teórie.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob výroby amónnej soli kyseliny etylénbisditiokarbamidovej reakciou etyléndiamínu so sirouhlíkom v prostredí vodného roztoku amoniaku, vyznačujúci sa tým, že k zmesi etyléndiamínu a amoniaku vo vzájomnom molárnom pomere 1 : 2 až 1 : 2,1, reagujúcej vo forme vodného roztoku obsahujúceho 5 až 125 mólov vody na 1 mól produktu reakcie, sa pri teplote 25 až 40 °C za stáleho miešania pridáva sirouhlík v molárnom pomere 2 : 1 až 2,5 : 1 k východiskovému etyléndiamínu.