



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2 Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

161 069

Int.Cl.³

3(51) C 07 F 9/24

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21) WP C 07 F/ 2036 45

(22) 10.02.78

(45) 19.09.84

(71) VEB CHEMIEKOMBINAT BITTERFELD, 4400 BITTERFELD;DD;
(72) KITTLER, FRANK;GRIMMER, FALKO,DR. DIPL.-CHEM.;HESSE, BERNHARD,DR. DIPL.-CHEM.;
KLUGER, KARL-HEINZ,DIPL.-ING.;DD;
KOCHMANN, WERNER,DR. DIPL.-CHEM.;RATHSMANN, RALF;REICHEL, PETER;
SASS, DIETER,DIPL.-ING.;DD;
SCHELLE, ROLAND,DR. DIPL.-CHEM.;THEIL, WOLFGANG,DIPL.-CHEM.;DD;

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON 0,0-DIMETHYLTHIOPHOSPHORSÄUREESTERAMID

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 0,0-Dimethylthiophosphorsäureesteramid aus 0,0-Dimethylthiophosphorsäureesterchlorid und wäßriger Ammoniaklösung. Erfindungsgemäß wird als Ausgangsprodukt eine Reaktionsmischung eingesetzt, die durch Abbruch der zur Herstellung von 0,0-Dimethylthiophosphorsäureesterchlorid bekannten Umsetzung von aus Thiophosphorylchlorid und Methanol hergestellten 0-Methylthiophosphorsäureesterdichlorid und Methanol in Gegenwart eines HCl-Akzeptors wie Alkali- oder Erdalkalihydroxid bei einem Gehalt von 5 bis 15 Gew.-% 0-Methylthiophosphorsäureesterdichlorid erhalten wird.

VEB CHEMIKOMBINAT BITTERFELD

Bitterfeld, den 31.1.1978
1930

a) Titel der Erfindung

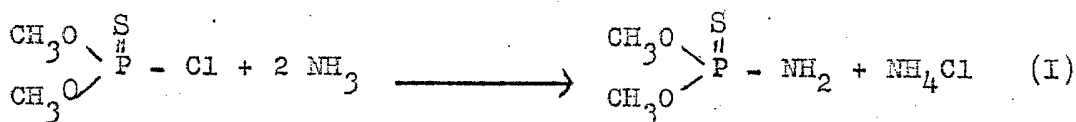
Verfahren zur Herstellung von O,O-Dimethyl-
thiophosphorsäureesteramid

b) Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von O,O-Dimethylthiophosphorsäureesteramid, das als Zwischenprodukt für die Herstellung insektizid wirksamer Pflanzenschutzmittel eingesetzt wird.

c) Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, O,O-Dimethylthiophosphorsäureesteramid durch Umsetzung von O,O-Dimethylthiophosphorsäureesterchlorid mit Ammoniak gemäß Reaktionsgleichung I herzustellen:



Dabei können sowohl wässrige Ammoniaklösungen als auch gasförmiger Ammoniak zum Einsatz kommen. Die Umsetzung wird in einem organischen Lösungsmittel, wie Benzol, Toluol, Chlorbenzol oder chlorierten aliphatischen Kohlenwasserstoffen durchgeführt und liefert Ausbeuten von 94,5 % d.Theorie

Es ist aber bekannt, daß die großtechnische Herstellung des zur Umsetzung mit Ammoniak eingesetzten O,O-Dimethylthiophosphorsäureesterchlorids zum Beispiel gemäß DD-PS 109 639 zur Bildung von O,O,O-Trimethylthiophosphorsäureester als Nebenprodukt führt, wodurch in dem erzeugten O,O-Dimethylthiophosphorsäureesteramid neben geringen Anteilen (< 0,05 %) O-Methylthiophosphorsäureesterdiamid, der O,O,O-Trimethylthiophosphorsäureester in Mengen von 8 bis 12 Gew.% enthalten ist.

Dieser in der O,O-Dimethylthiophosphorsäureesterchlorid-Herstellungsstufe entstandene O,O,O-Trimethylthiophosphorsäureester wird während der nachfolgenden Umsetzung mit Ammoniak chemisch nicht verändert und verbleibt im nachfolgenden Prozeß der Herstellung insektizider Phosphorsäureester in den erzeugten Wirkstoffen.

Eine Entfernung des gebildeten O,O,O-Trimethylthiophosphorsäureesters aus den Reaktionsprodukten ist nicht oder nur unter erheblichem technischen Aufwand möglich.

Beispielsweise erhält man gemäß DD-PS 109 639 ein Produkt folgender Zusammenfassung:

O-Methylthiophosphorsäureesterdichlorid	0,2 %
O,O-Dimethylthiophosphorsäureesterchlorid	90,2 %
O,O,O-Trimethylthiophosphorsäureester	9,6 %

Wird dieses mit Ammoniak umgesetzt, erhält man ein Produkt folgender Zusammensetzung:

O-Methylthiophosphorsäureesterdiamid	0,05 %
O,O-Dimethylthiophosphorsäureesteramid	89,1 %
O,O,O-Trimethylthiophosphorsäureester	10,8 %

Das Verbleiben von O,O,O-Trimethylthiophosphorsäureester in den technischen Wirkstoffen zum Beispiel auf der Basis von O-Methyl-S-methylthiophosphorsäureesteramid ist nicht erwünscht, da es zu einer Verminderung des Wirkstoffgehaltes und zu einer Verschlechterung der Emulgierbarkeit der insektiziden Anwendungspräparate führt.

WP C 07 F/203 645

Es ist ferner bekannt, O,O-Dimethylthiophosphorsäureesteramid aus O-Methylthiophosphorsäureesterdichlorid und Ammoniak herzustellen, wobei das sich bildende O-Methylthiophosphorsäureesterdiamid anschließend mit Methanol und einer äquivalenten Menge Säure behandelt wird. Der vermehrte Aufwand an Ammoniak, die außerordentlich starke Belastung der Abwässer durch zusätzliche Mengen von Ammoniaksalzen sowie die notwendige Trennung der Ammoniumsalze von dem O-Methylthiophosphorsäurediamid sind Nachteile dieses Verfahrens.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung von O,O-Dimethylthiophosphorsäureesteramid aus O,O-Dimethylthiophosphorsäureesterchlorid und wäßriger Ammoniaklösung zu entwickeln, das zu einem Esteramid führt, das nur einen geringen Gehalt an O,O,O-Trimethylthiophosphorsäureester aufweist und damit ohne Qualitätsminderungen oder zusätzliche, umfangreiche technische Operationen für die Herstellung von Pflanzenschutzmitteln eingesetzt werden kann.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß als Ausgangsprodukt eine Reaktionsmischung eingesetzt wird, die durch Abbruch der zur Herstellung von O,O-Dimethylthiophosphorsäureesterchlorid bekannten Umsetzung von aus Thiophosphorchlorid und Methanol hergestellten O-Methylthiophosphorsäureesterdichlorid mit Methanol in Gegenwart eines HCl-Akzeptors wie Alkali- oder Erdalkalihydroxid bei einem Gehalt von 5 bis 15 Gew.-% O-Methylthiophosphorsäureesterdichlorid erhalten wurde.

Der Abbruch der Reaktion wird durch die Einstellung des HCl-Akzeptor-Zuflusses bewirkt und das erhaltene Endprodukt durch Extraktion mit Wasser bis auf einen Restgehalt von 0,2 - 0,5 Gew. % von O-Methylthiophosphorsäurediamid befreit.

Das Reaktionsgemisch hat dann die Zusammensetzung:

O-Methylthiophosphorsäureesterdichlorid	9,4 %
O,O-Dimethylthiophosphorsäureesterchlorid	89,0 %
O,O,O-Trimethylthiophosphorsäureester	1,6 %

Wird nun Ammoniak als Base verwendet, erhält man erfindungsgemäß ein technisches O,O-Dimethylthiophosphorsäureesteramid, das einen wesentlich geringeren Gehalt an O,O,O-Trimethylthiophosphorsäureester hat und dadurch besser zur Herstellung von O,S-Dimethylthiophosphorsäureester geeignet ist. Man erhält ein technisches Produkt folgender Zusammensetzung:

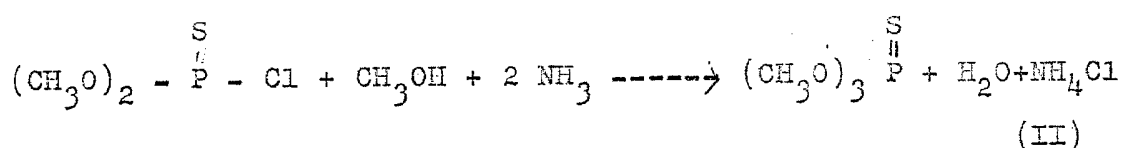
O-Methylthiophosphorsäureesterdiamid	3,4 %
O,O-Dimethylthiophosphorsäureesteramid	94,2 %
O,O,O-Trimethylthiophosphorsäureester	2,4 %

Durch eine Wäsche des in Dichlormethan gelösten technischen Produktes mit Wasser kann die Qualität durch Entfernung des in Wasser leicht löslichen O-Methylthiophosphorsäureesterdiamides bis auf einen nicht mehr störenden Restgehalt weiter verbessert werden:

O-Methylthiophosphorsäureesterdiamid	0,7 %
O,O-Dimethylthiophosphorsäureesteramid	96,8 %
O,O,O-Trimethylthiophosphorsäureester	2,9 %

Die wässrigen Extrakte können einer weiteren Verwendung zugeführt werden.

Die Herstellung eines so reinen, für die Weiterverarbeitung zu O-Methyl-S-methylthiophosphorsäureesteramid uneingeschränkt geeigneten Produktes auf diesem Wege war überraschend, da auch bei Einsatz von wässrigem Ammoniak anstelle von Alkali- oder Erdalkalihydroxiden als HCl-Akzeptor die Bildung von O,O,O-Trimethylthiophosphorsäureester aus dem im Reaktionsprodukt bereits enthaltenen O,O-Dimethylthiophosphorsäureesterchlorid nach Reaktionsschema II zu erwarten war:



Es wurde nämlich gefunden, daß nach Abbruch der Alkali- oder Erdalkalihydroxidzugabe bei weiterer Umsetzung mit NH_4OH die vorhandene O,O,O-Trimethylthiophosphatmenge nicht mehr vergrößert wird, sondern ausschließlich O,O-Dimethylthiophosphorsäureesteramid bzw. O-Methylthiophosphorsäureesterdiamid gebildet werden.

f) Ausführungsbeispiel

Das folgende Beispiel soll das erfindungsgemäße Verfahren näher erläutern:

In einer Lösung von 338 g (2 Mol) Thiophosphorsäurechlorid in 500 g Methylenchlorid werden unter Rühren und Kühlen 235 g Methanol bei 10 - 15°C zugetropft. Danach wird der entstandene Chlorwasserstoff durch Extraktion mit 400 g Wasser entfernt. Zur abgetrennten organischen Phase läßt man unter Rühren und Kühlen zuerst 256 g Methanol und danach ca. 150 g 40 %ige Natronlauge bei 10 - 15°C zulaufen.

Das Reaktionsprodukt hat folgende Zusammensetzung:

O-Methylthiophosphorsäureesterdichlorid	4,3 %
O,O-Dimethylthiophosphorsäureesterchlorid	33,8 %
O,O,O-Trimethylthiophosphorsäureester	0,9 %
Methylenchlorid	62,0 %

Zu diesem Reaktionsprodukt läßt man nunmehr 360 g 28 %ige wässrige Ammoniaklösung zulaufen, wobei die Temperatur während des Zulaufes der ersten 20 % der Ammoniaklösung bei 10°C gehalten und danach auf 30°C erhöht wird. Nach beendetem Zulauf wird noch 30 Minuten gerührt und danach die wässrige von der organischen Phase abgetrennt.

Ausbeute: 694 g

Analyse: 1,0 % O-Methylthiophosphorsäureesterdiamid
30,1 % O,O-Dimethylthiophosphorsäureesteramid
0,7 % O,O,O-Trimethylthiophosphorsäureester
68,2 % Methylenchlorid

= 209 g O,O-Dimethylthiophosphorsäureesteramid

= 74 % d.Th.

Durch eine Wäsche der organischen Phase mit 150 g Wasser bei 10°C erhält man ein Produkt folgender Zusammensetzung:

O-Methylthiophosphorsäurediamid	0,2 %
O,O-Dimethylthiophosphorsäureesteramid	29,7 %
O,O,O-Trimethylthiophosphorsäureester	0,8 %
Methylenchlorid	74,5 %

1930

WP C 07 F/203 645

Erfindungsanspruch

Verfahren zur Herstellung von O,O-Dimethylthiophosphorsäureesteramid aus O,O-Dimethylthiophosphorsäureesterchlorid und wäßriger Ammoniaklösung, dadurch gekennzeichnet, daß als Ausgangsprodukt eine Reaktionsmischung eingesetzt wird, die durch Abbruch der zur Herstellung von O,O-Dimethylthiophosphorsäureesterchlorid bekannten Umsetzung von aus Thiophosphorylchlorid und Methanol hergestellten O-Methylthiophosphorsäureesterdichlorid mit Methanol in Gegenwart eines HCl-Akzeptors wie Alkali- oder Erdalkalihydroxid bei einem Gehalt von 5 bis 15 Gew.-% O-Methylthiophosphorsäureesterdichlorid erhalten wurde.

19. APR. 1982 * 003732