

(19) DANMARK



DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENEN



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT (11) 143904 B

- (21) Ansøgning nr. 4217/77 (51) Int.Cl.³ C 07 F 9/20
(22) Indleveringsdag 23. sep. 1977
(24) Løbedag 23. sep. 1977
(41) Alm. tilgængelig 25. mar. 1978
(44) Fremlagt 26. okt. 1981
(86) International ansøgning nr. -
(86) International indleveringsdag -
(85) Videreførelsesdag -
(62) Stamansøgning nr. -
(30) Prioritet 24. sep. 1976, 2642982, DE
- (71) Ansøger BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, 5090 Leverkusen, DE.
- (72) Opfinder Hermann Arold, DE.
- (74) Fuldmægtig Ingeniørfirmaet Budde, Schou & Co.
-
- (54) Fremgangsmåde til fremstilling af
dithiophosphorsyrediesterhalogeni-
der.

Den foreliggende opfindelse angår en hidtil ukendt fremgangsmåde til fremstilling af kendte dithiophosphorsyrediesterhalogenider, der kan anvendes som mellemprodukter til syntese af plantebeskyttelsesmidler (jf. f.eks. US-patentskrift nr. 3.862.957, DT-offentliggørelsesskrift nr. 2.327.377 og bekendtgjort JA-patentansøgning nr. 4.986.347).

Det er allerede kendt at der fremkommer O,S-(dialkyl-, diaryl- eller monoaryl-monoalkyl)-dithiophosphorsyrediesterchlorider, når man i organiske opløsningsmidler i nærværelse af tertiære aminer, navnlig trialkylaminer, eller uden syreacceptorer og uden opløsningsmidler omsætter S-(alkyl- eller aryl)-dithiophosphorsyreesterdichlorider med alkoholer eller phenoler (jfr SU-patentskrift 184.863).

Denne fremgangsmåde er imidlertid behæftet med den ulempe,

DK 143904 B

at de pågældende produkter kun fremkommer i særdeles ringe udbytter og i stærkt forurenede stand, idet der som forureninger først og fremmest skal nævnes uomsat udgangsprodukt samt dithiophosphorsyretriesteren. Udbytterne ligger kun på 20-65% af det teoretiske. Det er en yderligere stor ulempe ved denne fremgangsmåde, at de organiske baser, der anvendes til binding af den syre, der bliver fri ved reaktionen, i tilfælde af en genanvendelse, som er nødvendig ved tekniske processer, skal genvindes, hvilket betyder yderligere arbejdsindsats og høje omkostninger. En anvendelig fremgangsmåde til teknisk fremstilling af dithiophosphorsyrediesterhalogenider ud fra dithiophosphorsyreesterdihalogenider uden anvendelse af organiske baser har hidtil ikke været kendt.

Der er derfor stor interesse for en arbejdsmåde, der ikke er behæftet med nogen af disse mangler, og som giver de ønskede produkter ikke blot i gode udbytter, men også med høj renhed.

I overensstemmelse hermed angår den foreliggende opfindelse en fremgangsmåde til fremstilling af dithiophosphorsyrediesterhalogenider med den almene formel



hvor R^1 og R^2 betyder alkyl med 1-5 carbonatomer, medens Hal betyder halogen, fortrinsvis chlor, ved hvilken fremgangsmåde man, eventuelt i nærværelse af et organisk opløsningsmiddel, omsætter S-alkyl-dithiophosphorsyreesterdihalogenider med formlen



hvor R^1 og Hal har den ovenfor angivne betydning, med alkoholer med formlen



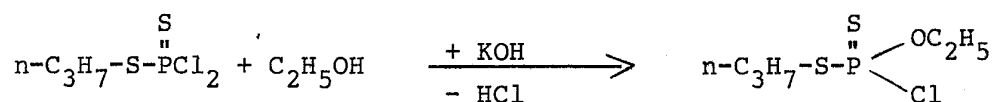
hvor R^2 har den ovenfor angivne betydning, i nærværelse af syreacceptorer, og den her omhandlede fremgangsmåde er ejendommelig ved, at der som syreacceptor anvendes et 5-200%'s molært overskud af kaliumhydroxid, at der anvendes et 10-600%'s molært overskud af alkoholen, og at omsætningen gennemføres ved temperaturer mellem -5 og -90°C .

Det må betegnes som udpræget overraskende, at den her omhandlede fremgangsmåde under disse reaktionsbetingelser forløber så glat og ensartet og giver de ønskede slutprodukter med konstitution (I), der hidtil kun har kunnet fremstilles i ringe udbytter, med høj renhed og i gode udbytter. Det kunne nemlig hverken forudses, at reaktionen forløber med tilstrækkelig hurtighed ved de anvendte temperaturer, eller at der praktisk taget ikke forekommer nogen forsæbning, dvs. omsætning af udgangsforbindelsen (II) med kaliumhydroxid til thiophosphorsyrer.

Den her omhandlede fremgangsmåde har en række fordele. Det skal først og fremmest nævnes, at den tekniske gennemførlighed simplificeres stærkt af bortfaldet af en genoparbejdning af organiske baser og af den korte reaktionstid (1-6 timer).

Som fordelagtig skal endvidere nævnes den ovenfor omtalte høje renhed og gode udbytte af de produkter, der kan fremstilles ved den her omhandlede fremgangsmåde.

Hvis man f.eks. anvender S-n-propyldithiophosphorsyre-esterdichlorid, ethanol og kaliumhydroxid som udgangsmaterialer, kan forløbet af omsætningen ifølge fremgangsmåden gengives ved nedenstående formelskema:



I formel (II) betyder R¹ fortrinsvis ligekædet eller forgrenet alkyl med 1-5 carbonatomer, såsom methyl, ethyl, n-propyl, n-, sek.- og isobutyl og n-pentyl.

De S-alkyl-dithiophosphorsyreesterdihalogenider (II), der skal anvendes som udgangsforbindelser, er allerede kendte (jvf. f.eks. SU-PS nr. 175.962, nr. 185.902 og nr. 187.912).

Som eksempler skal især nævnes:

S-Methyl-, S-ethyl-, S-n-propyl-, S-isopropyl-, S-n-butyl-, S-isobutyl-, S-sek.butyl-, S-tert.butyl- og S-n-pentyl-dithiophosphorsyreesterdichlorid.

I formel (III) betyder R² fortrinsvis ligekædet eller forgrenet alkyl med 1-4 carbonatomer, såsom methyl, ethyl, n- og isopropyl, n-, sek.-, iso- og tert.butyl, men især ethyl.

De alkoholer (III), der skal anvendes som udgangsprodukter, er kendte fra litteraturen og kan også fremstilles nemt i teknisk målestok. Som eksempler på disse skal især nævnes:

Methanol, ethanol, propanol-(1 eller 2), butanol-(2) og 2-methylpropanol-(1).

Specielt foretrækkes det ifølge opfindelsen, at R^1 betyder n-propyl, og R^2 betyder ethyl, da dette produkt er af særlig interesse som udgangsmateriale for den videre syntese til plantebeskyttelsesmidler.

Den her omhandlede fremgangsmåde gennemføres hensigtsmæssigt under med anvendelse af egnede opløsnings- og fortyndingsmidler. På tale som sådanne kommer praktisk taget alle indifferente organiske opløsningsmidler. Til disse hører især aliphatiske og aromatiske, eventuelt chlorerede, carbonhydrider, såsom benzen, toluen, xylen, benzin, methylenchlorid, chloroform, carbontetrachlorid og chlorbenzen, eller ethere, f.eks. diethyl- og dibutyl-ether, og dioxan.

Reaktionstemperaturen kan varieres inden for et større område. Det foretrækkes ifølge opfindelsen, at man gennemfører omsætningen ved fra -50 til -70°C , især ved -30 til -65°C , da man herved opnår det gunstigste reaktionsforløb.

Omsætningen får almindeligvis lov at forløbe ved normalt tryk. Til gennemførelse af den her omhandlede fremgangsmåde anvendes alkoholen og basen i overskud. Det pågældende dithiophosphorsyreesterdihalogenid anbringes hensigtsmæssigt først i et af ovenstående opløsningsmidler og bringes til omsætning ved fra -50 til -90°C under anvendelse af et 10-600% molært overskud af alkohol. De alkoholer, der skal anvendes ifølge opfindelsen, kan indeholde op til 100 molprocent vand, uden at reaktionsforløbet påvirkes ugunstigt.

Til fuldstændiggørelse af omsætningen efteromrøres blandingen ved de ovenfor angivne temperaturer (fortrinsvis fra -5 til -50°C) i yderligere nogen tid (1-6 timer). Dernæst iblander man vandig saltsyreopløsning ved fra -10 til -25°C og adskiller faserne. Den organiske fase oparbejdes på gængs måde ved vask, tørring og afdestillering af opløsningsmidlet.

De korte reaktionstider gør det muligt, at fremgangsmåden også kan udformes kontinuerligt ved en særlig udførelsesform. Denne fremgangsmåde kommer især på tale ved større blandinger, fordi reaktorvoluminet kan holdes forholdsmæssigt lille, hvilket er fordelagtigt ved reaktionstemperaturerne ifølge opfindelsen. Efterom-

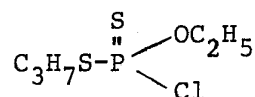
sætning, vask med saltsyre, faseadskillelse og fjernelse af opløsningsmidlet kan dernæst gennemføres kontinuerligt eller diskontinuerligt.

Fremgangsmådeprodukterne er for det meste farveløse til svagt gulfarvede væsker, der kan identificeres og karakteriseres ved hjælp af deres brydningsindeks samt gaschromatografisk.

Som allerede omtalt ovenfor anvendes de dithiophosphorsyrediesterhalogenider, der kan fremstilles ved fremgangsmåden, som mellemprodukter til syntese af insekticid og akaricid aktive forbindelser.

Nedenstående eksempler belyser den her omhandlede fremgangsmåde.

Eksempel 1



Til en blanding af 209 g (1 mol) S-n-propyl-dithiophosphorsyreester-dichlorid i 330 ml vaskebenzin med et kogebælte på 100-140°C sættes en opløsning af 78,3 g (1,4 mol) kaliumhydroxid i 220 g (4,2 mol) 96% ethanol ved en blandingstemperatur på fra -65 til -70°C i løbet af 1 time under omrøring og udvendig afkøling, og blandingen omrøres ved -35°C i 2 1/2 time.

Til oparbejdning af reaktionsblandingen iblander man under udvendig afkøling og omrøring begyndende ved en blandingstemperatur på -30°C 10% saltsyre indtil opnåelse af en pH-værdi på under 4, og indtil kaliumchloridet er opløst. Efter saltsyretil sætningen er blandingstemperaturen fra 0 til -5°C. Efter fraskillelse af det vandige lag fjernes opløsningsmidlet ved maks. 60°C under formindsket tryk.

Den svagt gullige, flydende remanens (210 g) indeholder ifølge gaschromatogrammet 93% S-n-propyl-O-ethyl-dithiophosphorsyre-diester-chlorid, 1,5% S-n-propyldithiophosphorsyreester-dichlorid og 1,9% S-n-propyl-O,O-diethyl-dithiophosphorsyretriester. Netto-udbyttet er 89% af det teoretiske.

Nedenstående tabel I indeholder yderligere eksempler under angivelse af de væsentligste reaktionsbetingelser:

Tabel I

Eksempler på omsætningen ifølge formelskema

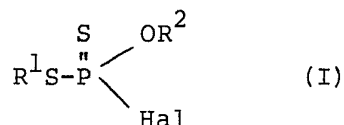


Eks. nr.	Udgangsprodukter og anvendelsesmængder		KOH Mol	Opløsningsmiddel	Tilsætnings-temp. (°C)	Efteromrøringstid ved -20°C (timer)	Udbytte af (I) (g)
	(II) Mol	(III) Mol					
2	CH ₃ ⁻ 0,1	C ₂ H ₅ ⁻ 0,25	0,14	30 ml vaskebenzin	-70	4	17
3	C ₂ H ₅ ⁻ 0,1	C ₂ H ₅ ⁻ 0,25	0,2	30 ml vaskebenzin	-70	6	14,2
4	n-C ₃ H ₇ ⁻ 1	C ₂ H ₅ ⁻ 4,8	1,4	400 ml vaskebenzin	-70	2	215
5	n-C ₄ H ₉ ⁻ 0,1	C ₂ H ₅ ⁻ 0,25	0,2	30 ml vaskebenzin	-70	6	17,5

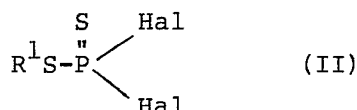
6

P a t e n t k r a v .

1. Fremgangsmåde til fremstilling af dithiophosphorsyrediesterhalogenider med den almene formel



hvor R^1 og R^2 betyder alkyl med 1-5 carbonatomer, medens Hal betyder halogen, fortrinsvis chlor, ved hvilken fremgangsmåde man, eventuelt i nærværelse af et organisk opløsningsmiddel, omsætter S-alkyl-dithiophosphorsyreester-dihalogenider med formlen



hvor R^1 og Hal har den ovenfor angivne betydning, med alkoholer med formlen



hvor R^2 har den ovenfor angivne betydning, i nærværelse af syreacceptorer, k e n d e t e g n e t ved, at der som syreacceptor anvendes et 5-200%'s molært overskud af kaliumhydroxid, at der anvendes et 10-600%'s molært overskud af alkoholen, og at omsætningen gennemføres ved temperaturer mellem -5 og -90°C .

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at man gennemfører omsætningen ved fra -50 til -70°C , især ved fra -30 til -65°C .

3. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at R^1 betyder n-propyl, og R^2 betyder ethyl.

Fremdragne publikationer:

USA patenter nr. 2663723, 2887506.