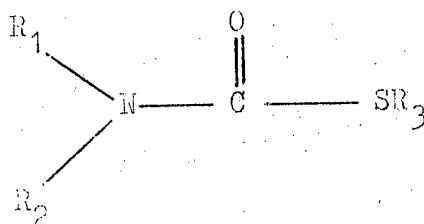


**AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN**

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) **AP C 07 C / 264 396 7** (22) **21.06.84** (44) **13.03.85**(71) **siehe (73)**(72) **Pelyva, Jenő; Gaál, Antal, Dipl.-Ing.; Vecsey, István K., Dipl.-Ing.; László, Sándor, Dipl.-Ing.; Czimer, Lajos; Baracska, József, Dipl.-Ing.; Sebők, Dezső, Dr., HU**(73) **NITROKÉMIA IPARTELEPEK, 8184 Füzföldtelep, Pf. 45, HU**(54) **Verfahren zur Herstellung von als Herbizid wirksamen Thiocarbaminsäureestern**

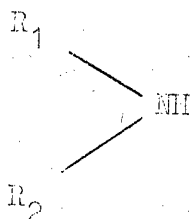
(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von herbiziden Thiocarbaminsäureestern der allgemeinen Formel,



worin

 R_1 Äthyl oder n-Propyl, R_2 n-Propyl oder Cyclohexyl und R_3 Äthyl oder n-Propyl bedeutet

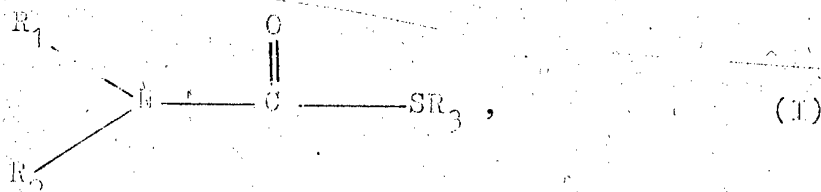
durch Umsetzung eines sekundären Amins der allgemeinen Formel



mit Carbonylsulfid und Alkylierung des gebildeten Thiocarbaminsäureaminsalzes, wobei man die Umsetzung bei 30 bis 50 °C vornimmt und das gebildete Reaktionsgemisch unter Durchleitung von Carbonylsulfid bei 60–65 °C hält. Das erhaltene freie Thiocarbaminsäureaminsalz wird abgeleitet und mit einem Alkylhalogenid oder Dialkylsulfat alkyliert.

Erfindungsansprüche:

1. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von herbiziden Thiocarbaminsäureestern der allgemeinen Formel I



worin R_1 : Äthyl oder n-Propyl, R_2 : n-Propyl oder Cyclohexyl und R_3 : Äthyl oder n-Propyl bedeutet, durch Umsetzung eines sekundären Amins der allgemeinen Formel II



worin R_1 und R_2 die obige Bedeutung haben, mit Carbonylsulfid und Alkylierung des gebildeten

Thiocarbaminsäureaminsalzes, **gekennzeichnet dadurch**, daß man das sekundäre Amin der allgemeinen Formel II mit dem Carbonylsulfid bei einer Temperatur zwischen 30°C und 50°C im Gegenstrom umsetzt und das gebildete Reaktionsgemisch unter Durchleitung von Carbonylsulfid bei 60–65°C hält, das so erhaltene, von den Ausgangsstoffen freie Thiocarbaminsäureaminsalz kontinuierlich ableitet und dieses sodann mit einem Alkylhalogenid oder Dialkylsulfat der allgemeinen Formel III

R_3X ,

worin R_3 wie oben definiert ist und X für Sulfat oder Halogen steht, alkyliert, und daß man schließlich das nach der Alkylierung erhaltene Salz von dem Thiocarbaminsäureester durch Waschen mit Wasser abtrennt und den Ester durch fraktionierte Destillation entwässert.

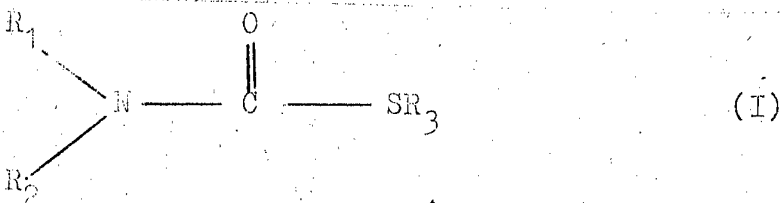
2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß man Kohlenstoffoxysulfid mit einem Gehalt von maximal 0,5 Vol.-% Kohlenstoffdisulfid verwendet.
3. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß man das Verhältnis der Ausgangsstoffe durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit in der Nähe der Amineinführungsstelle bestimmt und das Verhältnis der zugegebenen Ausgangsstoffe in Abhängigkeit von der Änderung der gemessenen Leitfähigkeit regelt.

Hierzu 2 Seiten Zeichnungen

Verfahren zur Herstellung von als Herbizid wirksamen Thiocarbaminsäureestern

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von herbiziden Thiocarbaminsäureestern der allgemeinen Formel I



worin R_1 : Äthyl oder n-Propyl, R_2 : n-Propyl oder Cyclohexyl und R_3 : Äthyl oder n-Propyl bedeutet.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, daß die Thiocarbaminsäureester der allgemeinen Formel I als herbizide Mittel Verwendung finden und nach mehreren Verfahren hergestellt werden können. Die wichtigsten Synthesemethoden beruhen auf der Umsetzung eines sekundären Amins mit Carbonylsulfid.

Nach der US-PS 3 133 947 können die obigen Thiocarbaminsäureester durch Umsetzung des entsprechenden Amins mit einer stöchiometrischen Menge von Carbonylsulfid in Gegenwart einer weiteren basischen Substanz bei einer Temperatur zwischen –30°C und +60°C, vorzugsweise bei 40–50°C, und geeignete Reinigung und darauffolgende Alkylierung des erhaltenen Zwischenproduktes hergestellt werden.

Nach der JP-PS 50 860 30 wird das als Ausgangsstoff eingesetzte Amin mit Carbonylsulfid in einem molaren Verhältnis von 2:1 in einem organischen Lösungsmittel umgesetzt, woraufhin das entstandene Produkt in einem organischen Medium alkyliert wird. Als Reaktionsmedium werden spezifische Lösungsmittel verwendet, dessen Regeneration kostspielig ist.

Nach der DE-OS 2 513 196 wird 1 Mol des sekundären Amins mit 0,48–0,30 Mol Carbonylsulfid in einem organischen Lösungsmittel bei einer Temperatur zwischen 0°C und 60°C, vorzugsweise bei 10–15°C, umgesetzt, wonach das entstandene Thiocarbaminsäureaminsalz mit einem Alkylhalogenid alkyliert wird.

In den DE-OS 2 743 513 und 2 844 305 werden Verfahren beschrieben, bei denen die Esterbildung mit einem Alkylhalogenid unter Druck durchgeführt wird. Das während der Reaktion entstandene Aminhydrochlorid bildet eine feste Phase und kann aus dem Reaktor mit Wasser herausgelöst werden. Dieses Verfahren kann nur in einer periodisch arbeitenden Einrichtung durchgeführt werden, und das gebildete Salz ist stark korrosiv. Die unter Druck arbeitenden Einrichtungen sind sehr kostspielig.

Dem richtigen Molverhältnis zwischen dem Carbonylsulfid und dem sekundären Amin wird eine große Wichtigkeit beigemessen, da sonst die Zersetzung des Thiocarbaminsäureaminsalzes unter Bildung von Merkaptanen, Schwefelwasserstoff und Schwefel erfolgen würde. Es ist auch sehr wichtig, bei der Umsetzung des Carbonylsulfids mit dem Amin die Reaktionstemperatur genau einzuhalten, da bei einer Temperatur über 60°C eine thermische Zersetzung erfolgt.

Die genaue Einhaltung der molaren Verhältnisse erschwert die Durchführung des Verfahrens wesentlich. Die gebildeten Nebenprodukte lassen sich sehr schwer entfernen und stellen eine Umweltverunreinigung dar. Die Abtrennung und Neutralisierung der Schwefelverbindungen erfolgt zweckmäßig in einem geschlossenen System.

Die Umsetzung des Carbonylsulfids mit dem Amin verläuft in den periodisch arbeitenden, im Gleichstrom operierenden Einrichtungen langsam, während der Umsetzung wird die Reaktionsgeschwindigkeit immer langsamer, weil sich das Verhältnis der Reaktionspartner im Reaktionsgemisch vermindert. Das gebildete Thiocarbaminsäureaminsalz ist eine viskose Schmelze, in welche das Carbonylsulfid nur mit Hilfe von speziellen Sondermaßnahmen eingeführt und verteilt werden kann.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung eines kontinuierlichen Verfahrens zur Herstellung von Thiocarbaminsäureestern unter Behebung der oben geschilderten Nachteile der bekannten Methoden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es wurde gefunden, daß die Vorbedingung einer mit guter Ausbeute bei hohem Reinheitsgrad durchzuführenden Herstellung des Endproduktes darin besteht, daß bei der Herstellung des Thiocarbaminsäureesteraminsalz-Zwischenproduktes das molare Verhältnis des Carbonylsulfids und des sekundären Amins genau 1:2 beträgt. Dieses Molverhältnis kann bei einer geeigneten Reaktionsgeschwindigkeit unter Vermeidung der Bildung von Zwischenprodukten eingehalten werden, wenn man die Schmelze des Thiocarbaminsäureaminsalzes bei einer über dem Zersetzungspunkt der Thiocarbaminsäure, jedoch unter dem Zersetzungspunkt des Thiocarbaminsäureaminsalzes liegenden Temperatur mit Carbonylsulfid sättigt. Durch Einschaltung der zwischen 60°C und 65°C liegenden Reaktionsphase kann die Umsetzung des sekundären Amins und des Carbonylsulfids im Gegenstrom ohne Bildung von Nebenprodukten erreicht werden. Die Konzentration des Thiocarbaminsäureaminsalzes kann durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit kontrolliert werden, und auf diese Weise kann das Verhältnis der Reaktionskomponenten auf einem nahezu konstanten Wert gehalten werden. Das verwendete Carbonylsulfid kann vorzugsweise Kohlenstoffsulfid in einer Menge von maximal 0,5 Vol.-% enthalten. Dieses Kohlenstoffoxysulfid kann aus Kohlenstoffdioxid und Kohlenstoffdisulfid wie folgt hergestellt werden:

Kontinuierlich vorerwärmter Kohlenstoffdisulfiddampf wird durch einen aus Chromnickelstahl hergestellten, mit gamma-Aluminiumoxyd gefüllten, bei einer Temperatur von 300–325°C gehaltenen, ein Rohrbündel enthaltenden Reaktor geführt. Gleichzeitig werden in den Reaktor pro Stunde 44 kg vorerhitztes Kohlenstoffdioxid eingeführt. Das gebildete Gasgemisch wird aus dem Synthesenreaktor in einen Kondensator geführt, wo ein Teil des Kohlenstoffdisulfids kondensiert. Die den Kondensator verlassende Gasphase besteht aus einem 1:1-Gemisch von Kohlenstoffdisulfid und Kohlenstoffoxysulfid. Aus dieser Gasphase wird das Kohlenstoffdisulfid in einem mit einer Mischung von Xylol-Isomeren (1200I) gefüllten Waschturm in selektiver Weise herausgelöst. Das am Kopf des Waschturmes abgeführte Kohlenstoffoxysulfid (118 g) enthält maximal 0,5 Gew.-% Kohlenstoffdisulfid.

Wie bereits angedeutet betrifft die Erfindung ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von herbiziden Thiocarbaminsäureestern der allgemeinen Formel I, worin R_1 : Äthyl oder n-Propyl, R_2 : n-Propyl oder Cyclohexyl und R_3 : Äthyl oder n-Propyl bedeutet, durch Umsetzung eines sekundären Amins der allgemeinen Formel II



worin R_1 und R_2 die obige Bedeutung haben, mit Carbonylsulfid und Alkylierung des gebildeten Thiocarbaminsäureaminsalzes. Erfindungsgemäß wird das sekundäre Amin der allgemeinen Formel II mit dem Carbonylsulfid bei einer Temperatur zwischen 30°C und 50°C im Gegenstrom umgesetzt und das gebildete Reaktionsgemisch unter Durchführung von Carbonylsulfid auf einer Temperatur von 60–65°C gehalten. Das so erhaltene, von den Ausgangsstoffen freie Thiocarbaminsäureaminsalz wird kontinuierlich abgeleitet, woraufhin man es mit einem Alkylhalogenid oder einem Dialkylsulfat der allgemeinen Formel III

III
worin R_3 die obige Bedeutung hat und X Sulfat oder Halogen bedeutet, alkyliert und das nach der Alkylierung erhaltene Salz von dem Thiocarbaminsäureester durch Waschen mit Wasser abtrennt und den Ester durch fraktionierte Destillation entwässert.

Das Verhältnis der Ausgangsstoffe wird durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit in der Nähe der Einführungsstelle des Amins bestimmt, und das Verhältnis der zugegebenen Ausgangsstoffe wird in Abhängigkeit von der Änderung dieses gemessenen Wertes geregelt.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird zweckmäßig in der in Fig. 1 dargestellten Einrichtung durchgeführt.

Die Einrichtung besteht aus drei in Kaskade angeordneten Reaktoren 1, 2 und 3, aus zwei hinter dem Reaktor 3 vorgesehenen Alkylierungsreaktoren 4 und 5, aus einem Endproduktsabscheider 7 und einer Vakuumdestillationsanlage 8. Der untere Teil der Waschabtrennungseinrichtung 6 ist mit einer Aufarbeitungseinrichtung 9 verbunden. Der Reaktor 1 ist zur Einführung des Amins mit einem Einleitungsrohr 11, zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit mit einem Instrument 13 und außerdem mit einem Belüftungsrohr 12 versehen.

Am oberen Teil der Reaktoren 1, 2 und 3 befinden sich Überströmleitungen zur Abführung des Reaktionsgemisches. Die Reaktoren 1, 2 und 3 sind weiterhin mit bis zum Boden herabreichenden Gasleitungsrohren versehen. Beim Einleitungsrohr 10 des Reaktors 3 wird Carbonylsulfidgas in das System eingeführt. Das Alkylierungsmittel wird durch einen Stutzen 14 in den

Alkylierungsreaktor 4 eingeführt. Aus der Einrichtung wird durch eine Leitung 17 das in der Aufarbeitungseinrichtung 9 mit Natriumhydroxyd regenerierte und als Säurebindemittel verwendete Amin, durch eine Leitung 16 das Abwasser und durch eine Leitung 15 das Endprodukt abgeführt.

Es sei darauf hingewiesen, daß gewünschtenfalls die Reaktoren 1 und 2 vereinigt oder in mehr als zwei Reaktionsphasen aufgetrennt werden können.

Bei der Umsetzung des Carbonylsulfids mit dem sekundären Amin wird das Thiocarbaminsäureaminsalz gebildet, bei einer Temperatur über 60°C steht jedoch die Möglichkeit zur Bildung der Thiocarbaminsäure offen. Der Zersetzungspunkt der Thiocarbaminsäure liegt unter dem entsprechenden Wert des Thiocarbaminsäureaminsalzes. Falls man das sekundäre Amin mit dem Carbonylsulfid bei einer Temperatur oberhalb des Zersetzungspunktes der Thiocarbaminsäure, jedoch unterhalb des Zersetzungspunktes des Thiocarbaminsäureesters umsetzt, kann das Carbonylsulfid im Verhältnis zum sekundären Amin im Reaktionsgemisch in irgendeinem Überschuß anwesend sein. Bei einer über dem Zersetzungspunkt der Thiocarbaminsäure liegenden Temperatur besteht keine Möglichkeit zur Bildung von Thiocarbaminsäure und Nebenprodukten, da im Reaktionsgemisch unter Zersetzung das Thiocarbaminsäureaminsalz und Carbonylsulfid gebildet wird. Das Carbonylsulfid kann nur an solchen Stellen des Systems reagieren, wo stöchiometrisch mindestens 2 Mol des sekundärenamins anwesend sind, und in diesem Falle entsteht das Thiocarbaminsäureaminsalz.

Arbeitet man im Gegenstrom, wird im System das einen Aminüberschuß enthaltende Thiocarbaminsäureaminsalz mit dem eingeführten Carbonylsulfid weiter umgesetzt. Der an bestimmten Stellen gebildete Carbonylsulfidüberschuß erhöht die durchschnittliche Reaktionsgeschwindigkeit und macht gleichzeitig die Umsetzung vollständig.

Die bei der Einführung des Carbonylsulfids erfindungsgemäß verwendete Temperatur von 60–65°C und der Reinheitsgrad des Carbonylsulfids sichern, daß das Thiocarbaminsäureaminsalz den Reaktor in Form eines einheitlichen, reinen, von Ausgangsstoffen freien Produktes verläßt.

Die Aufrechterhaltung des Gleichgewichtes der Reaktion wird dadurch erleichtert, daß die Konzentration des Thiocarbaminsäureaminsalzes im Reaktionsgemisch, d. h. der Konversionsgrad, durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit genau bestimmt werden kann. Durch Einstellung und Kontrolle der Menge der für das Gleichgewicht bei der Reaktion erforderlichen Ausgangsstoffe kann das System mit einer optimalen Leistung und Kapazität arbeiten.

Aus Fig. 2 ist ersichtlich, daß die elektrische Leitfähigkeit (conductivity) eines Gemisches von di-n-Propylamin und dem Thiocarbaminsäureaminsalz in einer bestimmten Reaktionsphase, bei einer Konzentration von 20–35 Mol-%, von der Konzentration des Thiocarbaminsäureaminsalzes stark abhängig ist. Auf Grund dieses Erkenntnisses kann dieser Konzentrationsbereich (in Mol-%) zur Regulierung der Reaktion (conversion) verwendet werden. Gemäß Fig. 2 ist auf der horizontalen Achse der Mol-%-Wert des Thiocarbaminsäureaminsalzes gezeigt und die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit (in $\mu\text{S}/\text{cm}$) wird als Funktion des obigen Parameters dargestellt.

In Tabelle I sind im Einklang mit Fig. 2 die Mol-%-Werte des Thiocarbaminsäureaminsalzes und die entsprechenden Leitfähigkeitswerte angegeben.

Tabelle I

Thiocarbaminsäureaminsalz (Mol-%)	0,6	6,4	13,36	20,9	29,1	38,15	48,0	59,0	71,1
Leitfähigkeit ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	0,06	0,15	1,2	5,5	17,5	35,8	54,0	62,0	54,0
Thiocarbaminsäureaminsalz (Mol%)	84,7	100							
Leitfähigkeit ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	37,5	31,8							

In der Tabelle II ist die thermische Zersetzung der Thiocarbaminsäure und des entsprechenden di-n-Propylaminsalzes angegeben. Das molare Verhältnis zwischen dem Carbonylsulfid und dem Amin wird in dem mit der Carbonylsulfidgasphase im Gleichgewicht stehenden Reaktionsgemisch bei verschiedenen Temperaturen gemessen.

Tabelle II

Temperatur, C°	COS/di-n-Propylamin molares Verhältnis
45	0,533
50	0,517
55	0,508
60	0,499
65	0,491
70	0,484
75	0,470
80	0,455
85	0,425
90	0,377
95	0,274
100	0,126

Aus der obigen Tabelle ist ersichtlich, daß das für die Thiocarbaminsäureaminsalzbildung günstige molare Verhältnis von COS:di-n-Propylamin = 1:2 bei einer Temperatur zwischen 60°C und 65°C entsteht.

Weitere Einzelheiten des erfindungsgemäßen Verfahrens sind den nachstehenden Beispielen zu entnehmen, ohne den Schutzzumfang auf diese Beispiele einzuschränken.

Ausführungsbeispiele:

Beispiel 1

Die Reaktion wird in der in Fig. 1 schematisch dargestellten Einrichtung durchgeführt. Die Reaktoren 1–5 sind heizbare bzw. kühlbare, doppelwandige, mit einem Rührer versehene Kolben mit einem Nutz-Volumen von 500 ml. Am oberen Teil der Kolben befindet sich eine Überströmleitung zur Abführung des Reaktionsgemisches. Die Reaktoren 1–4 sind mit der Einleitung am Boden des nächsten Reaktors durch eine Leitung verbunden. Das Rohprodukt wird beim Reaktor 5 durch einen Kühler abgeführt.

Die Reaktoren enthalten jeweils ein bis zum Boden herabreichendes Gaseinleitungsrohr. Die den Reaktor 3 verlassenden Gase treten in den Reaktor 2 durch das Gaseinleitungsrohr ein. Die den Reaktor 2 verlassende Gasleitung wird an das Gaseinleitungsrohr des Reaktors 1 angeschlossen. Das Gasausleitungsrohr des Reaktors 1 führt ins Freie. Im Reaktor 1 ist ein Platinelektrodenpaar angeordnet, welches an das Instrument 13 zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit angeschlossen ist. Durch den Kühlmantel der Reaktoren 1, 2 und 4 wird Wasser geleitet. Die Reaktoren 3 und 5 werden mit Hilfe eines Thermostaten auf einer konstanten Temperatur gehalten. Das Alkylierungsmittel und das Lösungsmittel werden durch verschiedene Leitungen in den Reaktor eingeführt. Das den Reaktor 5 verlassende Produkt wird nach Abkühlung in einen Sammelkolben geführt. Das erhaltene Rohprodukt wird periodisch aufgearbeitet.

Bei der Umsetzung werden in den Reaktor 1 404 g (4 Mol/Stunde) di-n-Propylamin und in den Reaktor 3 Carbonylsulfidgas mit einer solchen Geschwindigkeit eingeführt, daß die im Reaktor 1 gemessene elektrische Leitfähigkeit einem Wert zwischen 10 und $15 \mu\text{S/cm}$ entspricht. Dieser Leitfähigkeitsbereich entspricht einer 25%igen Bildung des Thiocarbaminsäureaminsalzes im Reaktor 1.

Der Überschuß des di-n-Propylamins im Reaktor 1 sichert die vollständige Absorption des aus dem Reaktor 2 überführten Carbonylsulfids. Der Carbonylsulfidgasüberschuß im Reaktor 2 gewährleistet die vollständige Umsetzung des di-n-Propylamins. Die bei der Salzbildung auftretende Reaktionswärme wird zwischen den Reaktoren 1 und 2 im allgemeinen dem Konversionsgrad entsprechend verteilt; 75 % der Reaktionswärme werden im Reaktor 2 und 25 % davon im Reaktor 1 freigesetzt. Die Reaktoren 1 und 2 werden gekühlt, und die Temperatur wird bei 30–50°C gehalten. Das gewünschte molare Verhältnis zwischen dem sekundären Amin und dem Carbonylsulfid wird durch Einstellung der Temperatur im Reaktor 3 reguliert.

Im Reaktor 3 entsteht keine erhebliche Reaktionswärme, so daß die Temperatur mit Hilfe eines Thermostaten bei 65°C gehalten werden muß. Die Temperatur von 65–66°C entspricht einem molaren Verhältnis zwischen COS: Amin = 0,49:1,0. Bei dieser Temperatur verläßt reines Thiocarbaminsäureaminsalz den Reaktor 3. Dem im Reaktor 1 gemessenen Leitfähigkeitswert entsprechend werden 116 g Carbonylsulfidgas/Stunde in den Reaktor 3 eingeführt.

Dem aus dem Reaktor 3 abgezogenen reinen Thiocarbaminsäure-di-n-propylaminsalz werden im Reaktor 4 2,1 Mol/Stunde (3,24 g/Stunde) Diäthylsulfat zugegeben. Die Temperatur des Reaktors 4 wird während der Alkylierung bei 30–50°C gehalten. Die Alkylierung wird im Reaktor 5 durch Erhöhung der Temperatur auf 80°C beendet. Das den Reaktor verlassende Rohprodukt (842 g/Stunde) wird periodisch aufgearbeitet.

In der Einrichtung 6 werden 842 g des Rohproduktes bei 60°C mit 500 ml Wasser gewaschen. Die untere wäßrige Phase wird von der organischen Schicht abgetrennt, woraufhin der wäßrigen Phase Natriumhydroxyd zugegeben und damit das di-n-Propylamin regeneriert wird. Die abgetrennte organische Phase wird zweimal mit jeweils 500 ml Wasser gewaschen, unter einem Druck von 100 mbar auf 120°C erwärmt und die leicht entweichenden Komponenten werden abgeführt. Aus dem stündlich getrennten Rohprodukt werden nach Reinigung 362 g S-Äthyl-N,N-di-propylthiocarbamat erhalten, Reinheit: 98,2%. Ausbeute: 97,28% (auf das eingeführte Carbonylsulfid bezogen).

Beispiel 2

In den Reaktor 1 gemäß Fig. 1 werden 404 g/Stunde (4 Mol/Stunde) di-n-Propylamin und in den Reaktor 3 116 g/Stunde Carbonylsulfidgas eingeführt. Die Alkylierung wird im Reaktor 4 mit einer Mischung von 260 g/Stunde n-Propylbromid und 500 g/Stunde Xylol durchgeführt. Die Temperatur des Reaktors 3 wird auf 64°C gehalten.

Die Reaktionstemperatur von 40–50°C der Alkylierung wird durch Kühlung eingehalten. Die Alkylierung wird im Reaktor 5 bei 80°C beendet. Das erhaltene Rohprodukt (1280 g/Stunde) wird dreimal mit jeweils 500 ml Wasser gewaschen, die organische Phase wird abgetrennt und bei 100 mbar durch fraktionierte Destillation xylofrei gemacht. Es werden 377,5 g S-n-Propyl-N,N-di-n-propylthiocarbamat pro Stunde erhalten, Reinheit: 97,3%. Ausbeute: 93,5% (auf das eingeführte Amin bezogen).

Beispiel 3

In den Reaktor 1 wird ein Gemisch aus 254 g N-Äthyl-cyclohexylamin und 202 g Diäthylamin und in den Reaktor 3 116 g Carbonylsulfidgas eingeführt. Im Reaktor 1 wird die Aminsalkonzentration des aus dem Thiocarbaminsäureaminsalz und dem Amin bestehenden Gemisches auf Grund der elektrischen Leitfähigkeit bei 25–30 Mol-% gehalten.

Die Temperatur der Reaktoren 1 und 2 wird durch Kühlung auf 40–50°C gehalten. Die Temperatur des Reaktors 3 wird auf 62°C eingestellt. Das Thiocarbaminsäureaminsalz wird im Reaktor 4 mit 324 g Diäthylsulfat/Stunde bei 40–50°C alkyliert, woraufhin die Alkylierungsreaktion im Reaktor 5 bei 80°C abgeschlossen wird. Das Reaktionsgemisch wird nach der im Beispiel 1 beschriebenen Weise aufgearbeitet. Es werden 394,2 g S-Äthyl-N-äthyl-N-cyclohexyl-thiocarbamat/Stunde erhalten; Reinheit: 96,8%. Ausbeute: 91,8% (auf den Amin bezogen).

Beispiel 4

Die Umsetzung erfolgt in der Einrichtung gemäß Fig. 1. Die Reaktoren 1–5 besitzen ein Nutz-Volumen von 500 l, und die Anlage wird durch kontinuierliche Wasch-, Abtrennungs- und Fraktionierungseinrichtungen und durch zur Regenerierung und Entwässerung des Amins dienende Einrichtungen ergänzt.

In den Reaktor 1 werden mit Hilfe einer Zufuhrpumpe 101 kg/Stunde frisches di-n-Propylamin und 106 kg/Stunde wasserfreies regeneriertes di-n-Propylamin (Amingehalt 95%) eingeführt.

In den Reaktor 3 werden 58 kg/Stunde Carbonylsulfidgas eingeführt. Die elektrische Leitfähigkeit wird zwischen 5 und $30 \mu\text{S}$ angehalten und die Temperatur des Reaktors 3 auf 65°C eingestellt.

Das abgeführte Zwischenprodukt wird im Reaktor 4 bei einer Temperatur zwischen 30°C und 50°C mit 162 kg Diäthylsulfat pro Stunde alkyliert. Die Alkylierung wird im Reaktor 5 bei 80°C abgeschlossen.

Das den Alkylierungsreaktor verlassende Rohprodukt wird mit 250 l/Stunde Wasser gewaschen, und die organischen und

wäßrigen Phasen werden kontinuierlich voneinander getrennt. Der organischen Phase werden 120 kg/Stunde einer 40% Gew.-%igen Natriumhydroxydlösung zugegeben, dadurch wird das zur Salzbildung verwendete di-n-Propylamin freigesetzt. Die organische Phase wird abgetrennt. Der Wassergehalt des regenerierten Amins wird durch azeotropische Destillation kontinuierlich entfernt.

Nach Waschen mit Wasser wird das Rohprodukt bei einem Druck von 120 mbar auf einer kontinuierlichen Destillationskolonne bei 120°C fraktioniert. Aus der Einrichtung werden 180 kg/Stunde S-Äthyl N,N-di-n-propyl-thiocarbamat erhalten, Reinheitsgrad: 96–97%. Ausbeute: 95–96% (auf das Carbonylsulfid bezogen).

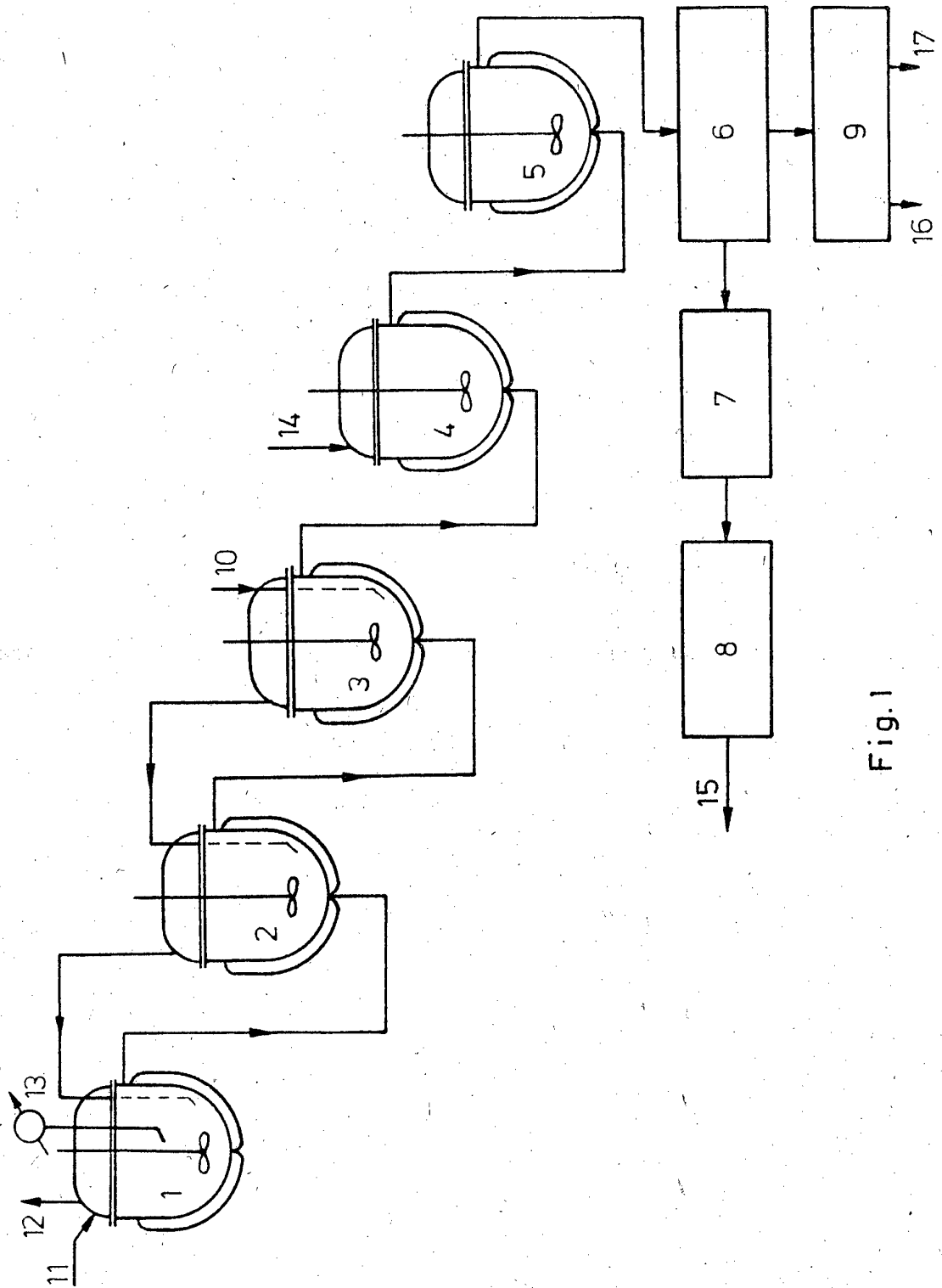
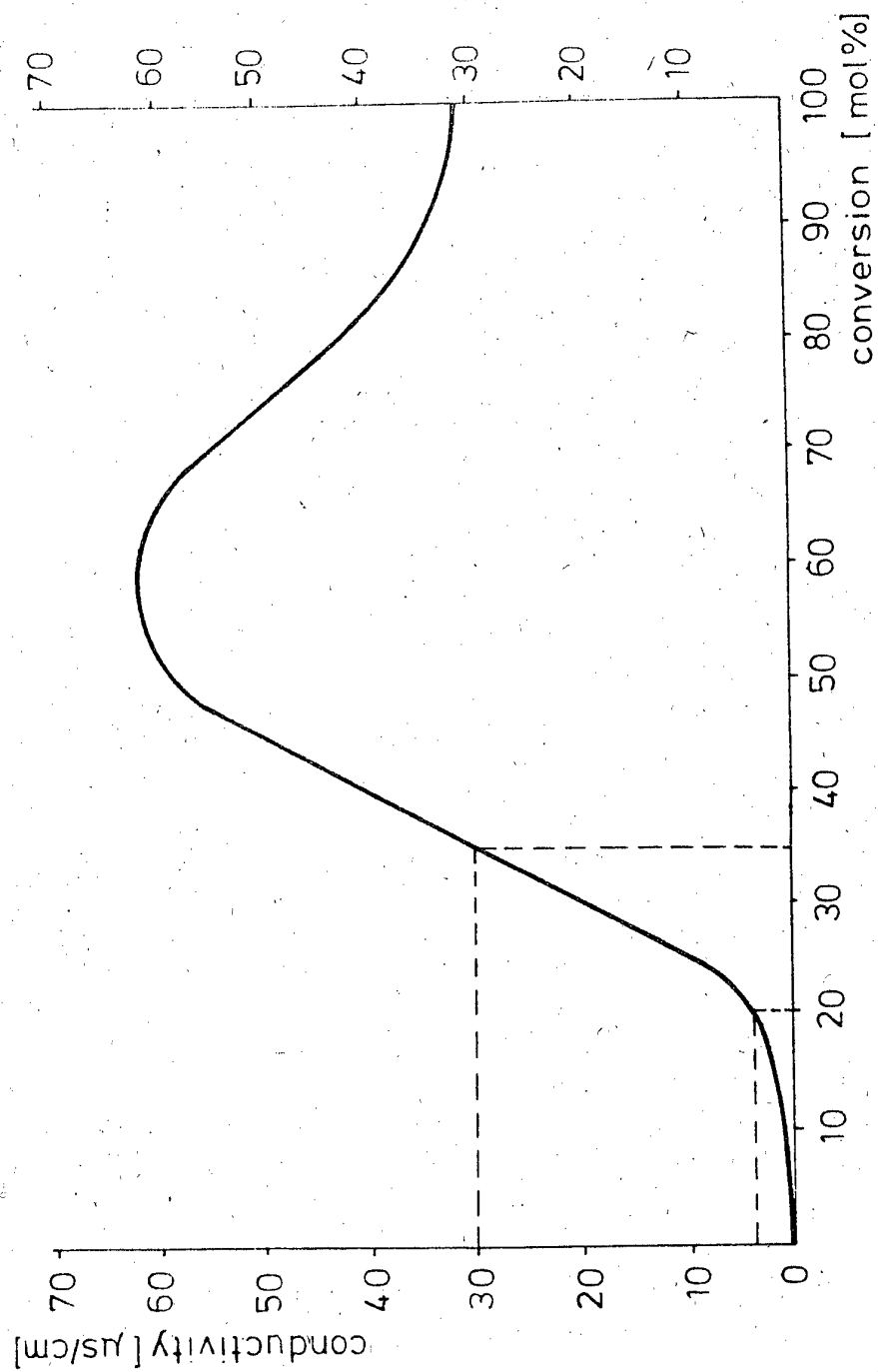


Fig.1



[mol %]	0.0	6.4	13.36	20.9	29.1	38.15	48.0	59.0	71.1	84.7	100
[$\mu\text{s/cm}$]	0.06	0.15	1.2	5.5	17.5	35.6	54	62	54	37.5	31.8

Fig.2