

med bredspektret systemisk og kontaktpesticid virkning. Fra beskrivelsen til USA-patent nr. 3.553.319 kendes endvidere en fremgangsmåde til anvendelse af denne forbindelse som pesticid. Fra beskrivelsen til USA-patent nr. 3.476.837 kendes de som mellemprodukter ved fremgangsmåden ifølge US-patentskrift nr. 3.470.207 optrædende diethoxyphosphinyldithiocarbamater og en fremgangsmåde til fremstilling deraf.

Det er således bl.a. kendt, at den pesticide forbindelse med formelen (Ia) er effektiv til bekæmpelse af jordnematoder, især til bekæmpelse af rodknudenematoder (*Meloidogyne incognita*).

Ved den kendte fremgangsmåde omsættes

a) dialkoxyphosphorylchlorider med formelen

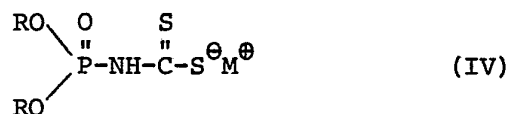


hvor R har den ovenfor angivne betydning, med et vandfrit thiocyanat valgt blandt natrium-, kalium- og ammoniumthiocyanat, ved en temperatur i området 5-30°C til dannelse af dialkoxyphosphinylisothiocyanater med formelen



hvor R har den ovenfor angivne betydning, hvorpå

b) de ovenfor under a) fremstillede forbindelser omsættes med et hydrosulfid valgt blandt natriumhydrosulfid, kaliumhydrosulfid og ammoniumhydrosulfid ved en temperatur i området 5-30°C til dannelse af dialkoxyphosphinyldithiocarbamater med formelen



hvor R har den ovenfor angivne betydning, og M betyder natrium, kalium eller ammonium,

c) de ovenfor under b) fremstillede forbindelser omsættes med et methylenhalogenid valgt blandt methylenbromid og methyleniodid, og

d) det ønskede produkt udvindes.

Uheldigvis forholder det sig således, at selv om fremstillingen af 2-diethoxyphosphinylimino-1,3-dithietan ved den kendte fremgangsmåde er tilfredsstillende i laboratoriemålestok, er den ikke egnet til anvendelse i industriel målestok. Der er således et væsentligt behov for at kunne fremstille 2-diethoxyphosphinylimino-1,3-dithietan i industriel målestok på økonomisk vis.

Det har vist sig, at 2-diethoxyphosphinylimino-1,3-dithietan med formlen (Ia) hensigtsmæssigt kan fremstilles i stor målestok og i tilfredsstillende udbytter ved en hidtil ukendt, helt integreret fremgangsmåde, hvorved omdannelsen af diethoxyphosphinyldithiocarbamatet til 2-diethoxyphosphinylimino-1,3-dithietan udføres i vand ved specificeret temperatur og pH-værdi. Ved udtrykket "helt integreret fremgangsmåde" skal her forstås, at de individuelle reaktionstrin, som fører til det ønskede dithietan med formlen (Ia) ved fremgangsmåden kombineres til en kontinuert og sammenhængende reaktionssekvens, hvorved behovet for at isolere og/eller rense mellemprodukterne er elimineret. Reaktionsblandingerne indeholdende mellemprodukterne og eventuelle biprodukter og urenheder dannet ved reaktionen anvendes som sådanne i hvert af de efterfølgende procestrin. Det er i almindelighed fordelagtigt at gennemføre den i og for sig kendte omdannelse af diethoxyphosphinyldithiocarbamat til 2-diethoxyphosphinylimino-1,3-dithietan i vand, fordi tiden og de omkostninger, der er forbundet med genvinding over recirkulering af et organisk opløsningsmiddel, derved elimineres. Til opnåelse af det ønskede resultat er det kritisk at regulere pH-værdien inden for veldefinerede grænser for at gøre sønderdelingen af mellemproduktet og andre produkter mindst mulig. Endvidere har det vist sig, at anvendelsen af et ikke-ionisk overfladeaktivt middel, f.eks. ethylenoxidkondensater, polyoxyethylenkondensater, polyoxyethylenpolyoxypropylenkondensater o.lign. yderligere forøger udbyttet ved omdannelsen.

Desuden har det vist sig, at der ved den integrerede fremgangsmåde kan anvendes kortere reaktionstider især af de sammenhængende trin, uden at udbytterne påvirkes i uheldig retning, og at produktet fås i tilfredsstillende totaludbytter på fra 60 til 75%.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen til fremstilling af 2-dialkoxyposphinylimino-1,3-dithietaner med formlen (I) er således af den ovenfor under a) til d) anførte art, og den er ejendommelig ved, at trinnene b) og c) udføres i et vandigt miljø ved en temperatur i området 25-45°C og ved en pH-værdi i området 5-8. Særlig hensigtsmæssigt er det ifølge opfindelsen, at trin c) gennemføres i nærværelse af et ikke-ionisk overfladeaktivt middel.

Den helt integrerede fremgangsmåde ifølge opfindelsen beskrives nærmere i det følgende, idet diethoxyphosphorylchlorid anvendes som et eksempel på udgangsmaterialet, og idet der i trin c) tilsættes et overfladeaktivt middel.

Trin a)

Et molækvivalent diethoxyphosphorylchlorid med formlen (II) omsættes med 0,1-1,2 molækvivalenter natrium-, kalium- eller ammoniumthiocyanat ved en temperatur i området 5-30, fortrinsvis 15-25°C i et tidsrum på fra 2 til 4 timer til dannelselse af diethoxyphosphinylisothiocyanat med formlen (III). Reaktionen er svagt eksoterm, men er let at kontrollere ved hjælp af et kølebad.

Ovenstående reaktionsblanding indeholdende isothiocyanatet med formlen (III) anvendes uden isolering eller venten i det følgende trin.

Trin b)

Reaktionsblandingen fra trin a) indeholdende isothiocyanatet med formlen (III) sættes langsomt til en vandig opløsning af 1,1-1,2-molækvivalenter natrium-, kalium- eller ammoniumhydrosulfid ved en temperatur i området fra 5 til 30, fortrinsvis 15-25°C. Reaktionen er eksoterm, men kan let reguleres med et kølebad. Reaktionen forløber hurtigt og er afsluttet i løbet af ca. 10-15 minutter, efter at tilsætningen af reaktionsblandingen fra trin 1 er afsluttet. Reaktionsblandingen fra trin b) indeholdende diethoxyphosphinylidithiocarbamatet med formlen (IV) anvendes i trin c) i fremgangsmåden.

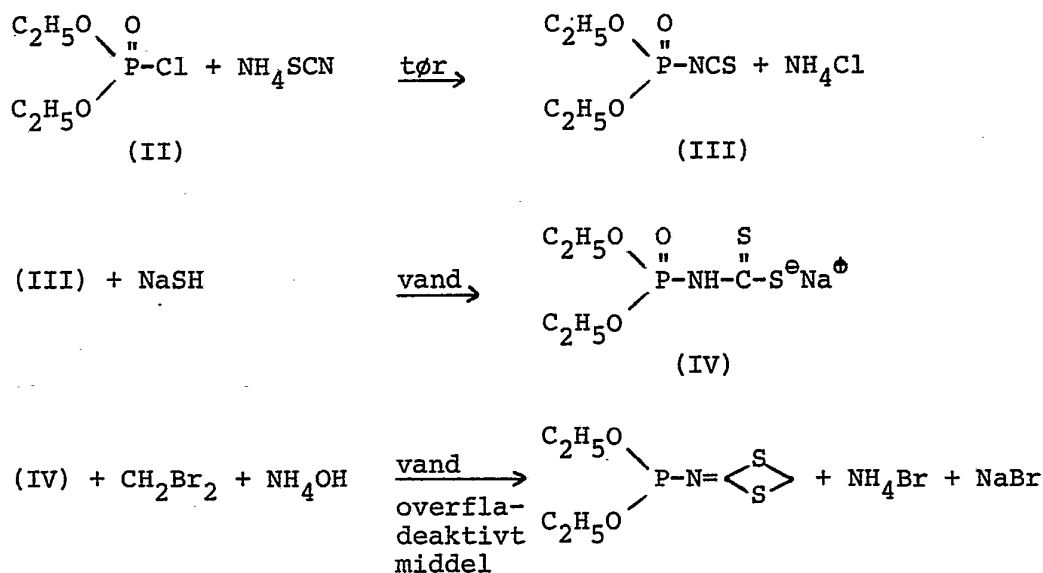
Trin c)

1,0-2,0, fortrinsvis 1,0-1,3, molækvivalenter, af et methylenhalogenid, valgt blandt methylenbromid og methyleniodid; sættes til den vandige reaktionsblanding fra trin b) indeholdende natrium- (kalium- eller ammonium)diethoxyphosphinyldithiocarbamat med formelen (IV). Til sidstnævnte reaktionsblanding sættes der et ikke-ionisk overfladeaktivt stof, f.eks. ethylenoxidkondensater, polyoxyethylenkondensater eller polyoxyethylenpolyoxypropylenkondensater, i mængder på fra ca. 0,1 til 5 vægtprocent, fortrinsvis 0,5-1,5 vægtprocent af reaktionsblandingen. Temperaturen i tofaseblandingen reguleres til ca. 25-45, fortrinsvis 28-40°C. Reaktionsblandingen omrøres ved ovenstående temperatur, og efterhånden som reaktionen skrider frem, formindskes pH-værdien i reaktionsblandingen som følge af dannelsen af hydrogenhalogenidsyre (HBr eller HI) i reaktionsblandingen. Vandigt ammoniumhydroxid eller en anden base, f.eks. natriumhydroxid, kaliumhydroxid, natrium- eller kaliumcarbonat el.lign. tilsættes efter behov for at opretholde en pH-værdi i området 5-8, fortrinsvis 6-7, for at formindske tab som følge af sønderdeling af mellemprodukter og/eller produkt. Under de ovenfor anførte betingelser er reaktionen afsluttet i løbet af ca. 2-5 timer, og det dannede 2-diethoxyphosphinylimino-1,3-dithietan findes i et vandigt medium, da den organiske fase indeholdende methylenhalogenidreaktanten er forbrugt under reaktionen.

Trin d)

Det således dannede produkt med formelen (Ia) ekstraheres fra den vandige reaktionsblanding med et egnet opløsningsmiddel og udvindes om ønsket fra opløsningen ved fjernelse af opløsningsmidlet.

Den ovenfor beskrevne reaktionsrækkefølge illustreres i nedenstående reaktionsskema:



Det er fordelagtigt at tilsætte et indifferent organisk opløsningsmiddel, f.eks. benzen, toluen, xylen, ethylendichlorid, chloroform, methylenchlorid eller xylenbromid i trin a) i den ovenfor beskrevne, helt integrerede fremgangsmåde. Denne tilsyneladende mindre ændring i fremgangsmåden er ret betydningsfuld og har stor fordel ved produktion i stor målestok. For det første er de ovenfor anførte thiocyanater ret hygroskopiske og har således tendens til at absorbere fugtighed fra luften, medens de sættes til reaktoren indeholdende diethoxyphosphorylchlorid-reaktanten, og ville således normalt kræve beskyttelse i form af en indifferent gas såsom nitrogen. Dette involverer anvendelsen af specielt udstyr til tilførsel af reaktanter til reaktoren, da tilstedeværelsen af selv små mængder vand i væsentlig grad formindsker det totale udbytte. Anvendelse af et af de ovenfor anførte opløsningsmidler tillader hurtig indføring af thiocyanatet i reaktoren med minimal udsættelse for luft og den deri indeholdte fugtighed, og derefter tjener opløsningsmidlet som et beskyttende væskelag, der forhindrer thiocyanatet i at absorbere fugtighed fra luften og således eliminerer behovet for anvendelse af særligt udstyr og en indifferent gas under tilsætningen af thiocyanatet. Denne ændring tillader fordelagtigt tilsætningen af diethoxyphosphorylchlorid, som er en giftig væske, i et lukket sy-

stem til den omrørte opløsning af vandfrit thiocyanat i opløsningsmidlet, og da reaktionen er eksoterm, kan denne let kontrolleres ved at regulere tilsætningshastigheden for phosphorylchloridet i overensstemmelse hermed. Endvidere tjener opløsningsmidlet som et indifferent fortyndingsmiddel, der således tillader en mere omhyggelig omrøring, blanding og pumpning af den ellers tykke reaktionsblanding. Der er således intet behov for at anvende særligt, energikrævende omrørings- og pumpeudstyr, og der kan derfor opnås yderligere besparelser i energibehovet. Tilstedeværelsen af opløsningsmidlet i trin b) påvirker ikke udbytterne i dette trin i uheldig retning, og da opløsningsmidlet adskilles fra den vandige fase i trin b)'s reaktionsblanding, når reaktionen er løbet til ende, understøtter det fjernelsen af urenheder, som er opløselige i opløsningsmidlet, og som kan forekomme i blandingen.

En foretrukket udførelsesform for fremgangsmåden ifølge opindelsen omfatter følgende detaljerede trin:

Til en omrørt opløsning af 1,0-1,1 molækvivalenter vandfri natrium-, kalium- eller ammoniumthiocyanat i ca. 50-100 ml af et opløsningsmiddel såsom benzen, toluen, xylen, ethylendichlorid, chloroform, methylenchlorid eller methylenbromid, sættes 1 mol ækvivalent diethoxyphosphorylchlorid med formlen (II) ved en temperatur i området 5-30, fortrinsvis 15-25°C, og reaktionsblandingen omrøres i et tidsrum på fra 2 til 4 timer til dannelse af diethoxyphosphinylisothiocyantet med formlen (III). Reaktionen er svagt eksoterm, og en sådan eksoterm reaktion kan let kontrolleres ved enten at regulere tilsætningshastigheden for phosphorylchloridet eller ved at anvende et kølebad eller ved at anvende en kombination af disse to foranstaltninger.

Ovenstående blanding indeholdende diethoxyphosphinylisothiocyantet sættes derpå langsomt til en vandig opløsning af 1,1-1,2 molækvivalenter natrium-, kalium- eller ammoniumhydrosulfid ved en temperatur i området 5-35, fortrinsvis 25-30°C. Den efterfølgende reaktion forløber ret hurtigt og er afsluttet i løbet af 10-15 minutter, efter at tilsætningen af reaktionsblandingen fra trin a) er afsluttet. Dernæst isoleres opløsningsmiddelfasen af

den således dannede tofasereaktionsblanding fra den vandige fase og hældes bort eller udvindes med henblik på genanvendelse. Den vandige fase indeholdende diethoxyphosphinyldithiocarbamatet anvendes i sluttrinnet på følgende måde:

1,0-2,0, fortrinsvis 1,0-1,3 molækvivalenter af et methylenhalogenid såsom methylenbromid eller methyleniodid blandes med et tilsvarende rumfang vand, og et ikke-ionisk overfladeaktivt stof, f.eks. ethylenoxidkondensater, polyoxyethylenkondensater eller polyoxyethylen-polyoxypropylenkondensater, der er kommercielt tilgængelige under varemærket "Pluronic", tilsættes i mængder på fra 0,1-5,0 vægtprocent af reaktionsblandingen. Temperaturen i den omrørte tofaseblanding reguleres til ca. 25-45, fortrinsvis 30-35°C. Umiddelbart derefter sættes 25 rumfangsprocent af den vandige opløsning af dithiocarbamatet med formlen (IV) opnået i ovenstående reaktionstrin til blandingen. Efterhånden som reaktionen skrider frem, aftager reaktionsblandingsens pH-værdi langsomt, og når pH-værdien når området pH=5-8, fortrinsvis 6-7, tilsættes den vandige opløsning af en base valgt blandt ammoniumhydroxid, natrium- eller kaliumhydroxid, natrium- eller kaliumcarbonat og lignende, i en sådan mængde, at reaktionsblandingsens pH-værdi holdes indenfor det anførte område.

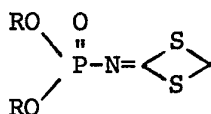
Derefter tilsættes den resterende dithiocarbamatopløsning med reguleret hastighed, som er således, at der opretholdes et konstant basesforbrug, under afkøling efter behov for at holde temperaturen i området 25-45, fortrinsvis 30-35°C. Der tilsættes yderligere mængde base efter behov til opretholdelse af reaktionsblandingen pH-værdi i det anførte område, indtil reaktionen er afsluttet. Reaktionstiden er 2-6, sædvanligvis 3-5 timer.

Ved reaktionens afslutning afkøles blandingen, og den organiske fase isoleres. Den vandige fase eftervaskes med et opløsningsmiddel valgt blandt de ovenfor anførte opløsningsmidler. Den organiske fase og opløsningsmidlet anvendt til eftervask kombineres, der tilsættes omtrentlig tilsvarende rumfang vand, og pH-værdien i den dannede tofaseblanding indstilles på 8, hvorefter blandingen omrøres i ca. 30 minutter. Derpå isoleres den organiske fase. Den vandige fase eftervaskes med et opløsningsmiddel såsom det oven-

for anførte, og vaskevæskerne kombineres med den organiske fase. Produktet med formelen (I) udvindes ved fjernelse af den organiske fase i vakuum.

Ved den således beskrevne integrerede fremgangsmåde opnås totaludbytter på 65-75% af det teoretiske.

Analoge forbindelser til 2-diethoxyphosphinyliminoethan med formelen



hvor R betyder methyl, isopropyl, n-butyl, og isomere deraf, kan også fremstilles ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen.

Det fremstillede 2-diethoxyphosphinylimino-1,3-diethietan med nematocidicid virkning kan formuleres til anvendelse på i og for sig kendt måde i form af væsker eller emulgerbare koncentrat, fugtepulvere, puddere, pudderkoncentrat og granulat.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen illustreres nærmere i de følgende eksempler.

Eksempel 1

67,0 g (0,88 mol) tør ammoniumthiocyanat sættes i løbet af 10 minutter ved 5°C under omrøring til 138,0 g (0,80 mol) diethoxyphosphorylchlorid. Reaktionen er eksoterm, og temperaturen i reaktionsblandingen holdes under 25°C ved hjælp af et isbad. Den dannede opslæmningstemperatur får lov til at stige til 25°C, idet der omrøres i 4 timer. Derpå afkøles opslæmningen til 5°C og vaskes i 3 minutter med 170 ml koldt vand, hvorefter den vandige fase isoleres og holdes bort.

Det ovenfor fremstillede diethoxydiphosphinylisothiocyanat sættes langsomt til en opløsning af 74,0 g (73% reelt, 0,1 mol) natriumhydrosulfid-monohydrat i 250 ml vand ved 5°C. Reaktionen er eksoterm, og reaktionstemperaturen holdes under 25°C ved regulering af tilsætningshastigheden for isothiocyanatet. Den dannede opslæmning af natriumdiethoxyphosphinyldithiocarbamat omrøres i yderligere 10 minutter ved 15-20°C efter endt tilsætning af isothiocyanatet.

3,0 g "Pluronic L-62", et polyoxyethylen-polyoxypropylen-overfladeaktivt middel, sættes til dithiocarbamatopløsningen, og systemets pH-værdi reguleres fra 7,7 til 6,0 med 8,5 ml koncentreret saltsyre. Derpå sættes 139,1 g (0,80 mol) methylenbromid til opløsningen. Reaktionsblandingen omrøres ved 25-27°C, og pH-værdien holdes på 6,0 ved tilsætning af den nødvendige mængde 15%'s ammoniumhydroxidopløsning. Der omsættes i 4 3/4 time under tilsætning af ialt 107 ml 15%'s ammoniumhydroxidopløsning.

Den organiske fase isoleres, den vandige fase vaskes med 2 gange 50 ml toluen, og toluenvaskevæskerne kombineres med den organiske fase. Den kombinerede organiske fase vaskes med 3 gange 100 ml mættet vandig natriumhydrogencarbonatopløsning. De kombinerede natriumhydrogencarbonatopløsninger eftervaskes med 50 ml toluen, og toluenlaget sættes til ovennævnte organiske fase. Den organiske fase indampes til konstant vægt, hvorved fås 139,3 g (86,4% reelt, 62,3% udbytte) af det ønskede produkt.

Eksempel 2

Til en omrørt omslæmning af 68,1 g (0,84 mol) tør natriumthiocyanat i 64 ml toluen ved 20°C sættes 138 g (0,80 mol) diethoxyphosphorylchlorid. Efter endt tilsætning omrøres reaktionsblandingen ved 25°C i 3 timer.

Diethoxyphosphinylisothiocyanatet fremstillet ovenfor sættes i løbet af 1 time til en opløsning af 74 g (73% reelt, 1,0 mol) natriumhydrosulfid-monohydrat i 200 ml vand. Reaktionen er eksoterm. Temperaturen i reaktionsblandingen holdes mellem 20 og 30°C. Efter endt tilsætning indstilles temperaturen på 30°C, to-faseblandingen adskilles, og toluenfasen hældes bort.

72 ml vand, 180,8 g (1,04 mol) og 3 g "Pluronic L-62", som er et polyoxyethylen-polyoxypropylenkondensat fremstillet af Wyandotte-BASF, sættes til en reaktionsbeholder. Temperaturen i blandingen reguleres til 35°C, og 25% af den ovenfor fremstillede vandige dithiocarbamatopløsning sættes til blandingen.

pH-værdien i reaktionsblandingen falder til 6,5 i løbet af en time. Koncentreret ammoniumhydroxidopløsning tilsættes for at holde pH-værdien mellem 6 og 7. Reaktionen gennemføres ved periodisk tilsætning af 15-20% af den vandige dithiocarbamatopløsning til reaktionsblandingen efterfulgt af tilsætningen af koncentreret ammoniumhydroxid for at holde pH-værdien mellem 6 og 7. Reaktionstiden er 3 timer og 10 minutter.

Derpå afkøles reaktionsblandingen til 25°C, og den organiske fase isoleres. Den vandige fase eftervaskes med 200 ml toluen, hvorpå den hældes bort. Ovennævnte organiske fase og toluenvaskevæsken recirkuleres til reaktionsbeholderen. Der tilsættes 250 ml vand, pH-værdien i tofasesystemet indstilles på 8 med ammoniumhydroxidopløsning, og blandingen omrøres i 30 minutter. Derpå isoleres den organiske fase. Den vandige fase eftervaskes med 160 ml toluen. Den organiske fase og toluenvaskevæsken hældes sammen og inddampes til konstant vægt i vakuum, hvorved fås 163,3 g (89% reelt, 75%'s udbytte) af det ønskede produkt.

Eksempel 3-8

Nedenstående illustrerer virkningen af ændringer i pH-værdien i trin c) på udbytterne af 2-diethoxyphosphinylimino-1,3-dithietan uden anvendelse af overfladeaktivt middel.

Der gås frem som beskrevet i eksempel 1 i hver enkelt detalje bortset fra, at der i trin c) ikke anvendes noget overfladeaktivt middel, og at opløsningsmidlet er en 1:10 blanding af acetone og vand. De variable størrelser og de opnåede resultater er anført i den efterfølgende tabel I.

Tabel I

Eks. nr.	acetone:vand ml	pH-værdi i trin c)	Produktudbytte i %
3	20:200	5	47,9
4	20:200	6	59,8
5	0:200	6	57,7
6	20:200	7	53,7
7	20:200	8	41,58
8	20:200	10	<10

Det fremgår klart af tabel I, at optimale udbytter opnås ved pH-værdier i området 6-7, og at et pH på 10 (eks. 8 som er et sammenligningsforsøg) giver helt uantageligt lave udbytter.

Eksempel 9

Det følgende illustrerer fremstillingen af 2-diethoxyphosphinylimino-1,3-dithietan ved en helt integreret fremgangsmåde uden an-

vendelse af overfladeaktivt middel.

Til en omrørt opslæmning af 68,1 g (0,84 mol) tør natriumthiocyanat i 64 ml toluen ved 20°C sættes der 68 g (0,8 mol) diethoxyphosphorylchlorid i løbet af 1 time. Efter endt tilsætning omrøres reaktionsblandingen ved 25°C i 2,5 timer.

Det ovenfor fremstillede diethoxyphosphinylisothiocyanat sættes i løbet af 1 time til en opløsning af 74,0 g (73% reelt, 1,0 mol) natriumhydrosulfid-monohydrat i 200 ml vand ved 15-25°C. Reaktionen er eksoterm. Temperaturen i reaktionsblandingen holdes mellem 15 og 25°C. Efter endt tilsætning indstilles temperaturen på 30°C, tofaseblandingen adskilles, og toluenfasen hældes bort.

Til en reaktionsbeholder sættes 72 ml vand og 180,8 g (1,04 mol) methylenbromid. Temperaturen i blandingen indstilles på 35°C, og 25% af den ovenfor fremstillede vandige dithiocarbamatopløsning sættes til blandingen. Blandingens pH-værdi falder til 6,5 i løbet af et tidsrum på 1 time. For at holde pH-værdien mellem 6 og 7 tilsættes koncentreret ammoniumhydroxidopløsning. Reaktionen gennemføres ved periodisk tilsætning af 15-20% af den vandige dithiocarbamatopløsning til reaktionsblandingen, efterfulgt af tilsætning af koncentreret ammoniumhydroxidopløsning for at holde pH-værdien mellem 6 og 7. Efter endt omsætning afkøles reaktionsblandingen til 25°C, og den organiske fase isoleres. Den vandige fase eftervaskes med 200 ml toluen, hvorefter den hældes bort. Ovenstående organiske fase og toluenvaskevæsken recirkuleres til reaktionsbeholderen. Der tilsættes 250 ml vand, pH-værdien i tofasesystemet indstilles på 8 med ammoniumhydroxidopløsning, og blandingen omrøres i 30 minutter. Den organiske fase isoleres derpå og indampes til konstant vægt i vakuum, hvorved fås det ønskede produkt i godt udbytte, se tabel II.

Eksempel 10

Den i eksempel 9 beskrevne fremgangsmåde gentages i hver detalje med den undtagelse, at i trin c), dvs. i kondensationen af dithiocarbamatet med methylenbromid, arbejdes der ved en temperatur på 40°C. Der opnås gode udbytter af det ønskede produkt.

De i eksempel 9 og 10 opnåede resultater er anført i nedenstående tabel II.

Tabel II

Eks. nr.	Temp. i °C i trin c)	Produkt g	Renhed %	Produkt g reelt	Udbytte %
9	35	146,6	85,7	125,6	65,2
10	40	144,2	85,8	123,7	64,1

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at trin c) gennemføres i nærværelse af et ikke-ionisk overfladeaktivt middel.

Fremdragne publikationer:

US patenter nr. 3470207, 3476837.