

# POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

201536  
(11) (B2)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

(22) Přihlášeno 10 03 76

(21) [PV 596-79]

(32) (31) (33) Právo přednosti od 10 03 75  
(557, 002) Spojené státy americké

(40) Zveřejněno 29 02 80

(45) Vydáno 15 08 83

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 07 D 209/48

(72)

Autor vynálezu

LIANG SHEN-FU, EL CERRITO  
a ZELENY RICHARD ALAN, LAFAYETTE (Sp. st. a.)

(73)

Majitel patentu

STAUFFER CHEMICAL COMPANY (MANUFACTURING CHEMISTS),  
WESTFORD (Sp. st. a.)

## (54) Způsob výroby N-chlormethylftalimidu

1

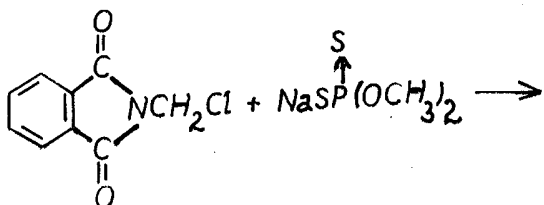
Tento vynález se týká způsobu výroby N-chlormethylftalidu, který je základní výchozí sloučeninou při výrobě [N-(merkaptomethyl)ftalimid]-S-(O,O-dimethylfosfordithioátu), označovaného běžně též jako esterfosforothiát.

[N-(merkaptomethyl)ftalimid]-S-(O,O-di-

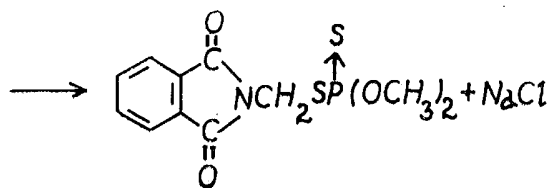
2

methylfosforodithionát] se vyrábí diskontinuálním způsobem reakcí N-chlormethylftalimidu (dále označován též zkratkou CMP) s O,O-dimethyldithiofosfátem sodným, dále zde označovaným též jako sůl dithio-kyseliny, podle tohoto reakčního schématu 1:

1)



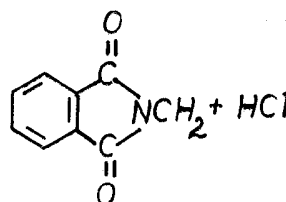
CMP sůl dithiokyseliny



esterfosforodithioát

methylftalimidu (dále zkracovaného jako HMP) s kyselinou chlorovodíkovou podle tohoto reakčního schématu 2:

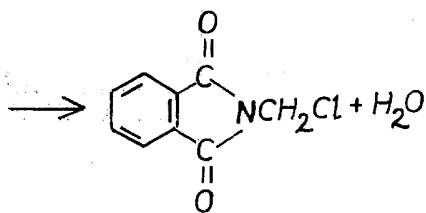
(2)



N-chlormethylchlorid potřebný při shora uvedené reakci 1 vzniká reakcí N-hydroxy-

(vodný roztok) →

HMP



CMP

Reakce 1 a 2 se provádějí přetržitým způsobem.

Příprava N-chlormethylftalimidu působením chlorovodíku ve formě koncentrované kyseliny solné na hydroxymethylftalimid je známa [S. Gabriel: Ber. **41**, 242 (1908)]. Její výhodou v porovnání s přípravou pomocí oxychloridu fosforečného je rychlost, nenáročnost a jednoduchost. Nevýhodou provedení je skutečnost, že se reakce provádí v suspenzi hydroxymethylftalimidu v kyselině chlorovodíkové, přičemž jako reakční produkt vzniká opět suspenze chlormethylftalimidu v kyselině chlorovodíkové. Protože jsou obě složky za reakčních podmínek nerozpustné, je možné jen obtížně kontrolovat průběh reakce a popřípadě dochází k tomu, že v připravovaném chlormethylftalimidu je obsažen ještě nezreagovaný výchozí hydroxymethylftalimid a popřípadě zplodiny dalších vedlejších reakcí, které znečišťují koncový produkt, jenž má nižší teplotu tání, větší interval teploty tání, popřípadě nižší obsah chloru, což je z hlediska dalšího zpracování produktu nežádoucí.

Podle československého patentu číslo 120 423 autorů Š. Truchlíka a J. Macko je výhodné, když se uvedená reakce provádí v přítomnosti organického rozpouštědla, které je nemísitelné s kyselinou chlorovodíkovou, protože v takovém rozpouštědle je výchozí hydroxymethylftalimid nerozpustný, na rozdíl od vznikajícího chlormethylftalimidu, který se v něm dobře rozpouští. Z organických rozpouštědel lze k tomuto účelu použít například benzen, toluen, xylen, alkylnaftaleny, různé uhlovodíkové frakce a jejich směsi a podobně. S výhodou se volí takové rozpouštědlo, které při případném dalším zpracování se může použít přímo jako reakční prostředí.

Při výrobě N-chlormethylftalimidu se za použití rozpouštědla, způsobem popsáným v československém patentu č. 120 423, získá roztok žádaného produktu o vysoké čistotě, přičemž průvodní nečistoty, jako zplodiny vedlejších reakcí, nebo zbývající výchozí hydroxymethylftalimid, v případě neúplného průběhu reakce, se lehko oddělí od požadovaného produktu. Reakci lze provést tak, že se smíchá potřebné množství kyseliny chlorovodíkové, hydroxymethylftalimidu a rozpouštědla a suspenze se při mírně zvyšující

teplotě, která obvykle nepřevyšuje hranici 50 °C, důkladně míchá, pokud směs nezreaguje. Vzniknou dvě vrstvy — kyselina chlorovodíková a pravý roztok chlormethylftalimidu v použitém rozpouštědle. Může se použít také menší množství kyseliny chlorovodíkové a nezměněné množství ostatních složek, přičemž potřebný chlorovodík se zavádí v plynné formě do reakčního prostředí. V obou případech se podle československého patentu č. 120 423 získá produkt dobré čistoty ve výtěžku okolo 90 % teorie.

N-Hydroxymethylftalimid se dosud při výrobě chlormethylftalimidu používá ve formě vlhké hmoty. Vlhkost této hmoty má za následek pokles síly vodné kyseliny chlorovodíkové, což ve svých důsledcích vede k nedokonalému proběhnutí chlorace výchozí látky se všemi důsledky z toho vyplývajícími, zvláště s ohledem na možnost využití výrobního zařízení, náročnosti oddělování konečného produktu a celkové výrobní náklady.

Úkolem tohoto vynálezu je odstranit nevýhody dosavadních výrobních postupů.

Další zlepšení dosavadního stavu techniky představuje způsob podle vynálezu, jehož jednotlivé detaily jsou uvedeny v další části popisu tohoto vynálezu.

Předmětem vynálezu je způsob výroby N-chlormethylftalimidu, vyznačující se tím, že se

a) smísí N-hydroxymethylftalimid s organickým rozpouštědlem, v množství 0,38 až 0,67 m<sup>3</sup> rozpouštědla na kg mol N-hydroxymethylftalimidu a vodným roztokem 35 až 40 % hmot. kyseliny chlorovodíkové, v množství 0,21 až 0,42 m<sup>3</sup> vodného roztoku kyseliny chlorovodíkové na kgmol N-hydroxymethylftalimidu,

b) připravená směs se nechá reagovat při teplotě 65 °C za přetlaku 0 až 343,5 kPa za důkladného styku reakční směsi s bezvodým chlorovodíkem, v množství 15 až 36 kg chlorovodíku za hodinu na kgmol N-hydroxymethylftalimidu použitého k vytvoření směsi ve stupni a), za udržování koncentrace vodné kyseliny chlorovodíkové 35 až 40 procent hmotnostních, vztaženo na N-chlormethylftalimid, ve směsi vody a organického rozpouštědla,

c) oddělí organické fáze obsahující v ní rozpuštěný N-chlormethylftalimid ze směsi vody a organického rozpouštědla a

d) získá N-chlormethylftalimid z organické fáze.

Podle vynálezu se N-hydroxymethylftalimid ve vlhkém stavu smísí s vodným roztokem kyseliny chlorovodíkové. Reakční směs se přitom probublává bezvodým chlorovodíkem. Reakce probíhá v přítomnosti organického rozpouštědla, jako je benzen

v množství postačujícím k rozpuštění vyrobeného N-chlormethylftalimidu v reaktoru. Organická fáze, obsahující N-chlormethylftalimid, se potom oddělí od vodné fáze.

Pro provedení způsobu podle vynálezu se doporučuje tento technologický postup:

1. reaktor se naplní mokřým koláčem N-hydroxymethylftalimidu,
2. přidá se 35% vodná kyselina chlorovodíková v množství asi 0,42 m<sup>3</sup>/kgmol N-hydroxymethylftalimidu,
3. přidá se benzen v množství zhruba 1,08 m<sup>3</sup>/kgmol N-hydroxymethylftalimidu,
4. reakční směsí se nechá probublávat bezvodý chlorovodík rychlostí asi 15 až 25 kg za hodinu na kgmol N-hydroxymethylftalimidu dávkovaného ve stupni 1. Při probublávání chlorovodíku se udržuje teplota na 45 °C za použití studené vody. Reakce se kontroluje podle síly kyseliny, která roste při dokončení reakce, když N-hydroxymethylftalimid dále již nespotebovává chlorovodík,
5. po ukončení reakce se odstraní fáze vodné kyseliny chlorovodíkové,
6. izoluje se vyráběný produkt. Tato výrobní operace odpadá, pokud se N-chlormethylftalimid použije dále při výrobě [N-(merkaptomethyl)ftalimid]-S-(O,O-dimethylfosforodithioátu). V tomto případě se přečerpá ve formě benzenového roztoku do druhého reaktoru k dalšímu zpracování.

Bylo zjištěno, že při použití způsobu podle vynálezu se dosáhne těchto dvou výhod:

1. vzroste výrobní kapacita reaktoru beze změny jeho objemu,
2. zmenší se náklady na odstranění rozpouštědla a jeho ztráty na jednotku hmotnosti vyrobeného produktu.

Předností shora uvedené výhody (1) je, že se může zvětšit celková velikost dávky o 60 až 100 % proti dosavadnímu způsobu. Tato výhoda je vhodná zejména u nových zařízení pro výrobu, protože se mohou použít k dosažení výrobní kapacity menší reakční nádoby než podle dřívějšího způsobu.

Podle výhody (2) se může snížit množství rozpouštědla na jednotku hmotnosti produktu, jakož i náklad na jeho odstranění při čištění produktu asi o 70 % proti dřívějšímu postupu. Obě výhody (1) a (2) jsou dosaženy, aniž vznikly výdaje s ohledem na výtěžek a čistotu produktu.

Při vlastní výrobě způsobem podle vynálezu se nechá reagovat N-hydroxymethylftalimid s vodnou kyselinou chlorovodíkovou za vzniku N-chlormethylftalimidu. Reakce se provádí v přítomnosti organického

rozpouštědla v množství 0,38 až 0,67 m<sup>3</sup> rozpouštědla na 1 kgmol N-hydroxymethylftalimidu při teplotě 45 až 75 °C a přetlaku 0 až 343,5 kPa při dokonalém styku s bezvodým chlorovodíkem. Bezvodý chlorovodík probublává směsí v množství 15 až 65 kg chlorovodíku za hodinu na kgmol N-hydroxymethylftalimidu, až proběhne úplná reakce, která se projeví vzrůstem tlaku v reakční nádobě.

Tlak zvolený z výše uvedeného rozmezí přetlaku se mění s postupující reakcí a je závislý na stupni dokončování reakce. Poněvadž bezvodý chlorovodík probublává reakční směsí, aby se udržela koncentrace chlorovodíku ve vodné fázi 35 až 40 % hmotnostních, provádí se reakce výhodně v uzavřené nádobě až do doby blízké dokončení reakce, kdy se začínají hromadit páry chlorovodíku a jak koncentrace N-chlormethylftalimidu, tak reakční rychlost se zmenšují. V důsledku vyšší reakční teploty při způsobu podle vynálezu, kdy je teplota zvýšená proti normálnímu způsobu, dochází ke vzrůstu tlaku, jež doprovází hromadění par chlorovodíku před dokončením reakce, která je rychlejší a výraznější než u dřívějšího způsobu. Reakce se tímto vzrůstem tlaku zastaví a není již dále nutné kontrolovat sílu kyseliny, když je reakce ukončena. Když vzroste tlak, přivádění bezvodého chlorovodíku se zastaví. Může se používat přetlaku až do 343,5 kPa, ale je výhodné, když přivádění chlorovodíku se přeruší, jestliže tlak dosáhne asi 137,4 kPa nebo méně.

Další zlepšení způsobu podle vynálezu spočívá v tom, že vzrůstá rychlost přidávání bezvodého chlorovodíku asi na 15 až 65 kg chlorovodíku za hodinu na kgmol N-hydroxymethylftalimidu původně dávkovaného, nebo s výhodou asi na 45 až 65 kg chlorovodíku za hodinu na kgmol N-hydroxymethylftalimidu. Zahřívání roztoku způsobené rozpouštěním chlorovodíku v reakční směsí je použito k zahřátí obsahu reaktoru na žádanou reakční teplotu. Dodatečné teplo se může dodávat citlivým zahříváním, aby popřípadě vzrostla rychlost stoupání teploty v reaktoru, ale takové dodatečné zahřívání není obvykle nutné. Jakmile se dosáhne žádané teploty, teplota se může udržovat působením studené vody.

Organická rozpouštědla použitelná podle vynálezu obecně zahrnují benzen, toluen, 1,2-dichlorethan a podobná nepolární rozpouštědla.

Tato zlepšení způsobují významný vzrůst produkce N-chlormethylftalimidu proti dosavadnímu způsobu.

Následující příklad slouží k bližšímu objasnění způsobu podle vynálezu, avšak vynález žádným způsobem neomezuje. Protože přednosti způsobu podle vynálezu jsou zvláště výrazné zřejmě při dalším zpracování N-chlormethylftalimidu až na [N-(merkaptomethyl)ftalimid]-S-(O,O-dimethylfosforo-

dithioát), příklad neuvádí toliko vlastní výrobu N-chlormethylftalimidu z N-hydroxymethylftalimidu, ale i další zpracování sloučeniny vyrobené způsobem podle vynálezu.

#### Příklad

V tomto příkladu se provádí porovnání užitečnosti dosavadního postupu a užiteč-

ností způsobu podle vynálezu na obvyklém zařízení. Nádoba odpovídající prvnímu reaktoru, který má objem  $7,53 \text{ m}^3$ , se plní množstvím materiálu uvedeným v tabulce I jak při dosavadním průběhu, tak při způsobu podle vynálezu. Podmínky, za kterých se provádějí oba postupy, jsou uvedeny v tabulce II.

Tabulka I

Náplň prvního reaktoru

|                                                                           | dosavadní způsob   | způsob podle vynálezu |
|---------------------------------------------------------------------------|--------------------|-----------------------|
| 35% vodná kyselina chlorovodíková, $\text{cm}^3$                          | $1,89 \times 10^6$ | $1,89 \times 10^6$    |
| N-hydroxymethylftalimid, kgmol                                            | 4,76               | 7,48                  |
| benzen přidáný před chlorací, $\text{cm}^3$                               | $5,11 \times 10^6$ | $3,88 \times 10^6$    |
| benzen přidáný po odstranění vodné kyseliny chlorovodíkové, $\text{cm}^3$ | 0                  | $1,93 \times 10^6$    |
| celkově benzen, $\text{cm}^3$                                             | $5,11 \times 10^6$ | $5,81 \times 10^6$    |

Tabulka II

Reakční podmínky v prvním reaktoru

| první reaktor                                   | dosavadní způsob   | způsob podle vynálezu |
|-------------------------------------------------|--------------------|-----------------------|
| objem reaktoru, $\text{cm}^3$                   | $7,57 \times 10^6$ | $7,57 \times 10^6$    |
| teplota, $^{\circ}\text{C}$                     | 45                 | 65                    |
| reakční doba, h                                 | 3,5                | 1,5                   |
| rychlost přidávání bezvodého chlorovodíku, kg/h | 104 až 136         | 435                   |
| první a druhý reaktor                           |                    |                       |
| celková doba cyklu, h                           | 8,0                | 7,5                   |

V příkladu dosavadního způsobu se využívá celkového objemu prvního reaktoru. V příkladu způsobu podle vynálezu se dávkuje do prvního reaktoru o 57 % N-hydroxymethylftalimidu více než při dosavadním procesu. Přes velké množství N-hydroxymethylftalimidu u způsobu podle vynálezu je první dávkované množství benzenu k chloraci menší a první reaktor pracuje pouze při 87% vytížení objemu.

V příkladu podle vynálezu se další dávka benzenu přidává do prvního reaktoru po odstranění vodného roztoku kyseliny chlorovodíkové, přičemž celkové množství použitého benzenu je větší než při dosavadním způsobu. Vyšší celkové množství však činí pouze  $0,78 \text{ m}^3/\text{kgmol}$  N-hydroxymethylftalimidu ve srovnání s  $1,07 \text{ m}^3/\text{kgmol}$  N-hydroxymethylftalimidu v příkladu ilustrujícím dosavadní způsob. Proto náklady na oddělení jednotky hmotnosti produktu v sekci čištění, která následuje za druhým reaktorem, činí asi 72 % z nákladů potřebných při dosavadním způsobu.

Jak ukazuje tabulka II reakční doba při

způsobu podle vynálezu je značně kratší než doba podle dosavadního způsobu. Větší na časové výhody se však ztrácí v celkové době cyklu v důsledku vzrůstu času potřebného ke zpracování většího množství N-hydroxymethylftalimidu a N-chlormethylftalimidu na dávku u způsobu podle vynálezu. Tak celková doba dávkování je u obou způsobů přibližně stejná.

Po vlastní výrobě následuje oddělení fáze v druhém reaktoru. Provádí se u obou způsobů, — jak u dosavadního, tak i podle vynálezu, a organická fáze obsahující produkt se nejprve promývá 10% roztokem hydroxidu sodného a potom vodou. Rozpouštědlo obsažené v organické fázi se potom z produktu odstraní. Výtěžek produktu je v každém případě přibližně 73 % a čistota vyrobeného esterfosforodithioátu je u obou postupů kolem 95 %. Tato podobnost jak ve výtěžku, tak v čistotě se vyskytuje přes použití vyšší teploty, kde by se normálně očekávalo vyšší množství vedlejších produktů.

## PREDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby N-chlormethylftalimidu vyznačující se tím, že se

a) smísí N-hydroxymethylftalimid s organickým rozpouštědlem v množství 0,38 až 0,67 m<sup>3</sup> rozpouštědla na kgmol N-hydroxymethylftalimidu, a 35 až 40 % hmot. vodným roztokem kyseliny chlorovodíkové, v množství 0,21 až 0,42 m<sup>3</sup> vodného roztoku kyseliny chlorovodíkové na kgmol N-hydroxymethylftalimidu,

b) připravená směs se nechá reagovat při teplotě 65 °C za přetlaku 0 až 343,5 kPa za důkladného styku reakční směsi s bezvodým chlorovodíkem, v množství 15 až 65 kg chlorovodíku za hodinu na kgmol N-hydroxymethylftalimidu použitého k vytvoření směsi ve stupni a), za udržování koncentrace vodné kyseliny chlorovodíkové 35 až 40 proc. hmotnostních, vztaženo na N-chlormethylftalimid, ve směsi vody a organického rozpouštědla,

c) oddělí organické fáze obsahující v ní rozpuštěný N-chlormethylftalimid ze směsi vody a organického rozpouštědla a

d) získá N-chlormethylftalimid z organické fáze.

2. Způsob podle bodu 1 vyznačující se tím, že se ve stupni a) použije 0,42 až 0,58 m<sup>3</sup> organického rozpouštědla na kgmol N-hydroxymethylftalimidu.

3. Způsob podle bodu 1 vyznačující se tím, že se reakce ve stupni b) provádí za přetlaku 0 až 137,4 kPa.

4. Způsob podle bodu 1 vyznačující se tím, že se reakční směs ve stupni b) důkladně uvádí do styku s bezvodým chlorovodíkem v množství 45 až 65 kg chlorovodíku za hodinu na kgmol N-hydroxymethylftalimidu použitého k přípravě směsi ve stupni a).

5. Způsob podle bodu 1 vyznačující se tím, že se jako organické rozpouštědlo používá benzen v množství 0,42 až 0,58 m<sup>3</sup> na kgmol N-hydroxymethylftalimidu použitého k přípravě směsi ve stupni a), reakce ve stupni b) se provádí při přetlaku 0 až 137,4 kPa a reakční směs ve stupni b) se důkladně uvádí ve styk s bezvodým chlorovodíkem v množství 45 až 65 kg chlorovodíku za hodinu na kgmol N-hydroxymethylftalimidu použitého k přípravě směsi ve stupni a).