

(19) HU
MAGYAR
NÉPKÖZTÁRSASÁG



ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL

SZABADALMI LEÍRÁS B

(11)
186934

A bejelentés napja: (22) 82.05.18. (21) 1576/82

A bejelentés elsőbbsége: (33) US (32) 81.05.19
(31) (265 046)

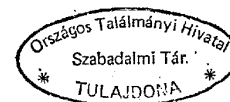
A közzététel napja: (41)(42) 84.04.30.

Megjelent: (45)

Nemzetközi
osztályjelzet:

(51) NSZO₄

C 07 F 9/24



Feltalálók(k): (72)

LONSINGER J. Jack, vegyészmérnök,
Liberty, Missouri, HALBLEIB W.
Chester, vegyészmérnök, Holt,
Missouri US

Szabadalmas: (73)

Mobay Chemical Corporation,
Pittsburgh, US

(54) ELJÁRÁS 0,S-DIALKIL-FOSZFOR-AMIDO-TIOÁTOK ELŐÁLLÍTÁSÁRA

(57) Kivonat

A találmány tárgya új, javított eljárás a (II) általános képletű 0,S-dialkil-foszfor-amido-tioátok előállítására, a képletben

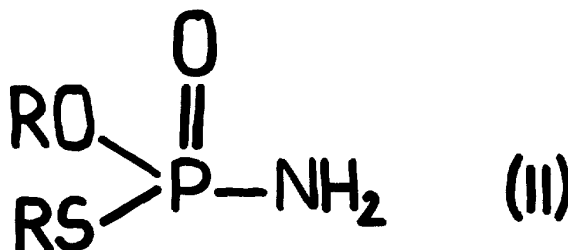
R jelentése 1–4 szénatomos alkilcsoport, a megfelelő 0,0-dialkil-foszfor-amido-tioát izomerizálásával oly módon, hogy az 0,0-dialkil-kiindulási anyagot katalizátor jelenlétében melegítik, a kívánt 0,S-dialkil-végterméket kinyerik.

A találmány szerinti eljárás jellemző vonása, hogy az 0,0-dialkil-kiindulási anyagot folyamatosan egy reaktorba vezetik és 0,5–5 súly% katalizátor jelenlétében 50–70 °C közötti hőmérsékleten izomerizálják, és

a) 15–45 perces izomerizálás után az 0,S-dialkil-terméket a reakcióelegy kristályosításával elválasztják és az anyalúgot szakaszosan tovább izomerizálják,

vagy

b) 45–90 perces izomerizálás után a reakcióelegy 40–60 %-át ledesztillálják és a desztillátumot az izomerizációs reaktorba folyamatosan visszavezetik.



A találmány tárgya új, javított eljárás az 0,0-dialkil-foszfór-amido-tioátok 0,S-dialkil-foszfór-amido-tioátokká történő ismert izomerizálására.

A 3 639 547 számú USA szabadalmi leírás az A reakcióvázlattal leírható eljárást ismerteti az 0,0-dialkil-foszfór-amido-tioátok 0,S-dialkil-foszfór-amido-tioátokká történő katalitikus izomerizálására. A képletekben R' jelentése egy alkilcsoport, így rövid szénláncú alkilcsoport, előnyösen metilcsoport. A megfelelő katalizátorok közé tartoznak a szerves alkil- vagy karbociklikus aril-szulfonsavak metilészterei, ahol az alkilcsoport 1–6 szénatomos és a karbociklikus arilcsoport 6–10 szénatomos, előnyös a dimetil-szulfát. Noha a katalizátor mennyisége mintegy 1–10 mol%, előnyösen 3–5 mol%, a dimetil-szulfát előnyös mennyisége 4 mol% és a többi katalizátoré még magasabb. A reakció lefutása exoterm és a hőmérséklet hűtéssel vagy melegítéssel mintegy 20–80 °C közötti hőmérsékleten tartható, az előnyös hőmérséklet azonban mintegy 50–80 °C.

Bár az eljárás általánosan felhasználható, a kitermelés a legjobb esetekben is csak 75%, ahol a maradék részben nem izomerizált kiindulási anyagból, valamint különböző melléktermékekből áll.

A találmány tárgya az ismertett eljárás javítása oly módon, hogy a kitermelés növekedjen és/vagy a katalizátor mennyisége csökkenjen.

Azt találtuk, hogy az (I) általános képletű 0,0-dialkil-foszfór-amido-tioátok, a képletben R jelentése 1–4 szénatomos alkilcsoport, a (II) általános képletű 0,S-dialkil-foszfór-amido-tioátokká izomerizálhatók, a képletben R jelentése a fenti, ha az (I) általános képletű 0,0-dialkil-kiindulási anyagot katalizátor jelenlétében melegítjük és a kapott (II) általános képletű 0,S-dialkil-végterméket kinyerjük.

A találmány szerinti eljárás jellemző vonása, hogy a melegítést megszakítjuk amint az 0,0-dialkil-kiindulási anyag mintegy 40–50%-a az 0,S-dialkil-végtermékké izomerizált, az átalakulatlan 0,0-dialkil-kiindulási anyagot az 0,S-dialkil izomerizált terméktől elválasztjuk és az 0,0-dialkil-kiindulási anyagot tartalmazó anyalúgot tovább izomerizáljuk.

Az (I) és (II) általános képletekben R jelentése 1–4 szénatomos alkilcsoport, ahol az alkilcsoport lehet egyenes vagy elágazó szénláncú. Különösen előnyös jelentés a metil- vagy etilcsoport, főleg a metilcsoport.

A találmány szerinti eljárás során tehát a katalitikus izomerizációt megállítjuk, ha az 0,0-dialkil-kiindulási anyag mintegy 40–50%-a az 0,S-dialkil-termékké izomerizálódott. Az izomerizációs elegyet ezután szétválasztjuk egyrészt a katalizátorra és az átalakulatlan 0,0-dialkil-kiindulási anyagra, másrészt az 0,S-dialkil izomerizációs termékre, majd a katalizátorból és az 0,0-dialkil-kiindulási anyagból álló elegyet további izomerizálással tovább kezeljük.

A megszakítás és elválasztás következtében az eljárás összkitermelése 85% fölé emelkedik és a kapott termék igen tiszta. Ezenfelül ezek az eredmények elérhetők akkor is, ha a katalizátor mennyiségét csökkentjük.

A melegítést általában mintegy 50–70 °C közötti, előnyösen mintegy 55–60 °C közötti hőmérsékleten vé-

gezzük. A bevezető melegítés ideje az elérendő hőmérséklettől függően általában 0,5–1 óra. A bevezető melegítés során a hőmérsékletet és a melegítés idejét úgy állítjuk be, hogy ezáltal 40–50%-os, konverzió izomerizálás legyen elérhető.

A katalizátor egyike lehet a szokásos katalizátoroknak (lásd a 3 639 547 számú USA szabadalmi leírást) és a szokásos mennyiségben alkalmazzuk (lásd a 3 639 547 számú USA szabadalmi leírást), de a találmány szerinti eljárás előnyei az 0,0-dialkil-kiindulási anyag súlyára vonatkoztatva mintegy 4–1%, például 2,5%, vagy akár mintegy 1% katalizátorral is elérhető.

Alkalmos katalizátorok például a rövid szénláncú alkil-észterek, előnyösen az 1–6 szénatomos alkil-szulfonsavak vagy 6–10 szénatomos aril-szulfonsavak metil-észterei. Az alkil-szulfonsavak észterei közül előnyösek az 1–4 szénatomos alkil-, különösen a metil-szulfonsav észterei. Az aril-szulfonsavak észterei közül előnyösen az arilcsoportjában adott esetben szubsztituált fenil- vagy naftil-, különösen a fenil-szulfonsavak észterei. Az arilcsoport, előnyösen arilcsoport azonos vagy különböző szubsztituensekkel egyszeresen vagy kétszeresen, előnyösen egyszeresen szubsztituálva lehet, előnyösen halogénatommal, különösen klór- vagy brómatommal, vagy 1–4 szénatomos alkil-, különösen metilcsoporttal. Alkalmos katalizátorként említhetők például a metil-szulfonsav, etil-szulfonsav és propil-szulfonsav metil-észterei, a metil-szulfonsav, fenil-szulfonsav, 4-klór-fenil-szulfonsav, 4-brom-fenil-szulfonsav vagy 4-metil-fenil-szulfonsav (p-toluol-szulfonsav) metil-észterei. Különösen fontos katalizátorként lehet kiemelni a dimetil-szulfátot.

A melegítés befejezése után az izomerizációs elegyet két különböző kezelésnek lehet alávetni. Az egyik során a masszát szobahőmérséklet alatti hőmérsékletre hűtjük, ahol az 0,S-dialkil termék szelektív kikristályosodik. A kristályok, melyeket az anyalúgtól például szűréssel vagy centrifugálással elválasztunk, mintegy 95%, vagy akár 98% tisztaságúak.

A kiindulási anyagból, katalizátorból és bizonyos mennyiségű melléktermékből álló anyalúgot újabb melegítés során folytatódik az izomerizáció. Ebben a lépésben a masszát, előnyösen 30 percen keresztül, az első lépéssel azonos hőmérsékletre melegítjük és ezt addig folytatjuk, míg az eredetileg adagolt 0,0-dialkil kiindulási anyagnak kevesebb mint 10%-a marad izomerizálatlan. Így egy további adag 0,S-dialkil-terméket kapunk, melynek összetétele lényegében azonos a szokásos módon kapható termékével és ugyanúgy tisztítható. Az 0,S-dialkil-termék összkitermelése mintegy 85% vagy még több. Lehetséges az is, hogy a melegítés megszakítását és a kristályok eltávolítását megismételjük a befejező izomerizációs lépés előtt.

A massa feldolgozásának alternatív útja a melegítés megszakítása után abban áll, hogy az elegyet desztilláljuk például egy filmbepárlóban mintegy 150 °C hőmérsékleten és 1,33–2,67 mbar nyomáson, miáltal az átalakulatlan 0,0-dialkil-kiindulási anyag átdesztillál és ezután a körfolyamatba ismételtelen bevezethető. A desztillációs maradék 85–90% tisztaságú 0,S-dialkil-foszfór-amido-tioátból áll. Az eljárás összkitermelése 90% vagy még több.

A végtermékként kapott 0,S-dialkil-foszfor-amido-tioátok inszekticid hatóanyagként hasznosíthatók.

A találmány szerinti eljárást a következő példák világítják meg közelebbről. A példákban szereplő %-os adatok a kitermelésre vonatkozó adatok kivételével mindig súly%-ot jelentenek.

1. példa

Egy izomerizátorba percenként 182 g 95,9%-os 0,0-dimetil-foszfor-amido-tioátot és 7,5 g dimetil-szulfátot vezetünk. Az izomerizátor hőmérsékletét 60 °C-on tartjuk és 25 perc átlagos tartózkodási idő után az anyagot folyamatosan egy kristályosítóba vezetjük, amelyet mintegy 9 °C hőmérsékleten tartunk és amelyben az anyag tartózkodási ideje 45 perc. A kristályosítóból távozó anyagot folyamatosan centrifugáljuk, miközben percenként 66,1 g 0,S-dialkil kristályt kapunk, amely az analízis eredményei alapján 94,3% 0,S-dimetil- és 4,4% 0,0-dimetil-észtert tartalmaz (konverzió: 52,6%). Ez 24 óras üzemidő alatt és 261,5 kg 95,9%-os 0,0-dimetil-kiindulási anyag felhasználásakor megfelel 91,2 kg 0,S-dimetil-termékek (tisztaság: 94,3%).

173,9 kg centrifugált folyadékot, amely az analízis eredményei alapján 54,6% 0,0-dimetil- és 26,4% 0,S-dimetil-észtert, valamint katalizátort és melléktermékeket tartalmaz, összegyűjtjük és szakaszosan 60 percen keresztül 60°C hőmérsékleten izomerizáljuk. Az ezt követő lehűtés után 169,1 kg terméket kapunk, amely az analízis eredményei alapján 70,3% 0,S-dimetil- és 11% 0,0-dimetil-észtert tartalmaz. Az eljárás során az analízishez kivett minták összesen 7,3 kg 100%-os 0,S-dimetil-észtert tartalmaznak. A kapott 0,S-dimetil-foszfor-amido-tioát össz mennyisége tehát $86,0 + 118,9 + 7,3 = 212,2$ kg, ami megfelel 84,6%-os kitermelésnek.

2. példa

Egy acélcsőbe percenként 0,151 kg, 99%-os 50%-ban friss és 50%-ban a körfolyamatból származó 0,0-dimetil-foszfor-amido-tioátot és 1,13 g dimetil-szulfátot, megfelel 0,75% dimetil-szulfátnak, vezetünk be. A csövet egy csökkyóban egy 60 °C hőmérsékleten tartott fürdőn vezetjük át úgy, hogy a folyadék tartózkodási ideje a csőben 1 óra legyen. Ily módon 0,06741 kg/perc tiszta 0,S-dimetil-izomert tartalmazó anyagot kapunk (konverzió: 45,0%), melyet ezután egy 150 °C hőmérsékleten és 2,67 mbar nyomáson dolgozó filmbepárlóba vezetjük, ahol a beadagolt mennyiség 50%-át desztillátum formájában fogjuk fel és a körfolyamatba visszavezetjük. A maradékot 45 °C hőmérsékletre hűtjük. Az 1 perc alatt összegyűlt maradék 0,06741 kg tiszta 0,S-dimetil-izomert tartalmaz, ami összkitermelésben megfelel 90,2%-nak.

A leírás és a példák a találmány szerinti eljárást is-

mertetik, de nem jelentik annak korlátait, így az a találmány keretein belül más, szakember számára ismert, foganatosítási módokkal is kivitelezhető.

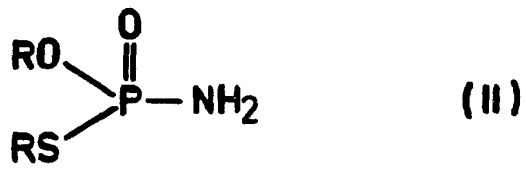
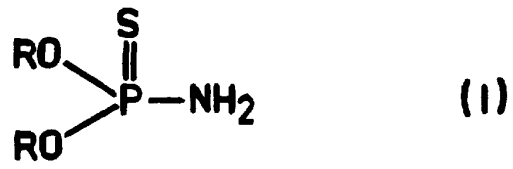
Szabadalmi igénypontok:

- Eljárás a (II) általános képletű, 0,S-dialkil-foszfor-amido-tioátok előállítására, a képletben R jelentése 1–4 szénatomos alkilcsoport, az (I) általános képletű 0,0-dialkil-foszfor-amido-tioátok, a képletben R jelentése a fenti, izomerizálásával, oly módon, hogy az 0,0-dialkil-kiindulási anyagot dimetil-szulfát, vagy szerves 1–6 szénatomos alkil- vagy 6–10 szénatomos karbociklusos aril-szulfonsav-metil-észter katalizátor jelenlétében melegítjük és a kívánt 0,S-dialkil-végterméket kinyerjük, azzal *j e l l e m e z v e*, hogy az 0,0-dialkil-kiindulási anyagot folyamatosan egy reaktorba vezetjük és 0,5–5 súly% katalizátor jelenlétében 50–70 °C közötti hőmérsékleten izomerizáljuk, és
 - 15–45 perces izomerizálás után az 0,S-dialkil-terméket a reakcióelegy kristályosításával elválasztjuk és az anyalúgot szakaszosan tovább izomerizáljuk;
 - 45–90 perces izomerizálás után a reakcióelegy 40–60%-át ledesztilláljuk és a desztillátumot az izomerizációs reaktorba folyamatosan visszavezetjük.
- Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal *j e l l e m e z v e*, hogy a kristályosításhoz az elegyet szobahőmérséklet alatti hőmérsékletre hűtjük és ezen a hőmérsékleten a kívánt 0,S-dialkil-termék kikristályosodásáig állni hagyjuk, és a kristályos terméket elválasztjuk.
- Az 1. igénypont szerinti a) eljárás, azzal *j e l l e m e z v e*, hogy az izomerizálást 60 °C hőmérsékleten végezzük, az elegyet 9 °C-os hőmérsékleten kristályosítjuk, és az anyalúgot 60 °C hőmérsékleten tovább izomerizáljuk.
- Az 1. igénypont szerinti b) eljárás, azzal *j e l l e m e z v e*, hogy 0,0-dialkil-vegyületet tartalmazó desztillátumot egy második izomerizációs ciklus kiindulási anyagának részeként felhasználjuk.
- Az 1. igénypont szerinti b) eljárás, azzal *j e l l e m e z v e*, hogy az izomerizálást 60 °C hőmérsékleten, a desztillációt 70 °C feletti hőmérsékleten, és a desztillációt követő izomerizációt ugyancsak 60 °C hőmérsékleten végezzük.
- Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal *j e l l e m e z v e*, hogy a katalizátor mennyisége a beadagolt kiindulási anyag mintegy 1–2,5%-a.
- Az 1–6. igénypontok szerinti eljárás, azzal *j e l l e m e z v e*, hogy kiindulási anyagként oly (I) általános képletű vegyületet használunk, amelynek képletében R jelentése metilcsoport.

1 db rajz

A kiadásért felel:

a Közgazdasági és Jogi Könyvkiadó igazgatója
87.134 – Antikva KSz., Budapest



A reakcióvázlat

