



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: C 07 C 157/09

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑪

646 422

⑮① Gesuchsnummer:	2907/81	⑦③ Inhaber:	Ihara Chemical Industry Co., Ltd., Taitoh-ku/Tokyo (JP)
⑮② Anmeldungsdatum:	05.05.1981		
⑮③ Priorität(en):	06.05.1980 JP 55-59809	⑦② Erfinder:	Ohishi, Yutaka, Ihara-gun/Shizuoka-ken (JP) Nakayama, Yoshiki, Shimizu-shi/Shizuoka-ken (JP) Yazawa, Chihiro, Yokohama-shi/Kanagawa-ken (JP)
⑮④ Patent erteilt:	30.11.1984		
⑮⑤ Patentschrift veröffentlicht:	30.11.1984	⑦④ Vertreter:	A. Braun, Braun, Héritier, Eschmann AG, Patentanwälte, Basel

⑤④ Verfahren zur Herstellung von hochreinem Tolythioharnstoff.

⑤⑦ Zur Herstellung von hochreinem Tolythioharnstoff wird Toluidin mit einem Thiocyanat und einer Mineralsäure in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels und Wasser umgesetzt.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von hochreinem Tolythioharnstoff, dadurch gekennzeichnet, dass man Toluidin mit einem Thiocyanat und einer Mineralsäure in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels und Wasser umsetzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das organische Lösungsmittel ein aprotisches, organisches Lösungsmittel ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man das Thiocyanat in einer stöchiometrischen Menge oder in einem Überschuss, bezogen auf Toluidin, einsetzt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man die Mineralsäure in einer stöchiometrischen Menge oder in einem Überschuss, bezogen auf Toluidin, einsetzt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge des organischen Lösungsmittels das 1- bis 20fache, nach Volumen, des Toluidins beträgt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man Wasser zusetzt, um eine Konzentration der Mineralsäure von 10 bis 95 Gew. % zu schaffen.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man die Reaktion bei 20 bis 120 °C durchführt.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Tolythioharnstoff. Tolythioharnstoffe stellen brauchbare Zwischenprodukte für Farbstoffe und Agrikulturchemikalien dar. Zur Herstellung dieser Verbindungen sind verschiedene Verfahren vorgeschlagen worden. Es hat sich jedoch als schwierig erwiesen, die Verbindungen in einem einfachen industriellen Verfahren kostengünstig mit hoher Reinheit herzustellen. Die folgenden Verfahren sind vorgeschlagen worden:

(1) Ein Verfahren unter Verwendung von Chlorbenzol als Lösungsmittel, beschrieben in Org. Synth. Coll., Band 3, Seite 76;

(2) ein Verfahren unter Verwendung eines Alkohols als Lösungsmittel, beschrieben in JA-AS 17255/1974;

(3) ein Verfahren unter Verwendung eines wässrigen Lösungsmittels, beschrieben in JA-OS 148749/1979.

Bei Versuchen, die von den Erfindern zur Nacharbeitung dieser Verfahren durchgeführt wurden, hat sich gezeigt, dass dabei eine zu grosse Nebenproduktbildung von Ditolythioharnstoff auftritt. Die Abtrennung des Nebenproduktes von dem Produkt Tolythioharnstoff ist schwierig, so dass das Produkt verunreinigt ist und man ein Produkt mit relativ geringer Reinheit erhält. Obwohl beispielsweise bei dem Verfahren (3) eine Rohausbeute von mehr als 90% erhalten wird, beträgt die Ausbeute an gereinigtem Produkt lediglich bis zu 80%. Bei diesen Verfahren ist also auch die Ausbeute nachteiligerweise gering.

Es ist somit Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zu schaffen, mit dem hochreiner Tolythioharnstoff hergestellt werden kann, und zwar unter Bedingungen, bei denen eine Nebenproduktbildung von Ditolythioharnstoff vermindert ist und das Nebenprodukt leicht abgetrennt werden kann.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäss durch ein Verfahren zur Herstellung von hochreinem Tolythioharnstoff gelöst, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man Toluidin mit

einem Thiocyanat und einer Mineralsäure in Gegenwart eines aprotischen, organischen Lösungsmittels und Wasser umsetzt.

Die Erfinder haben Versuche durchgeführt, um ein Verfahren zur Herstellung von hochreinem Tolythioharnstoff zu finden, bei dem dieses in hoher Ausbeute erhalten wird und wobei die Nebenproduktbildung von Ditolythioharnstoff verringert ist und darüber hinaus das Nebenprodukt leicht abgetrennt werden kann. Die vorliegende Erfindung beruht auf der Tatsache, dass die erfindungsgemässe Aufgabe dadurch gelöst werden kann, dass man die Umsetzung in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels und Wasser durchführt. Das heisst, erfindungsgemäss wird ein Verfahren zur Herstellung von hochreinem Tolythioharnstoff geschaffen, indem man Toluidin, ein Thiocyanat und eine Mineralsäure in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels und Wasser zur Reaktion bringt.

Bei den erfindungsgemäss eingesetzten Toluidinen kann es sich um o-Toluidin, m-Toluidin und p-Toluidin handeln. Die erfindungsgemäss eingesetzten Thiocyanate können Alkalimetallthiocyanate, Erdalkalimetallthiocyanate oder Thiocyanate organischer Basen sein. Vorzugsweise werden Ammoniumthiocyanat, Natriumthiocyanat, Kaliumthiocyanat und Calciumthiocyanat eingesetzt. Die bei dem erfindungsgemässen Verfahren verwendeten Mineralsäuren sind gewöhnlich Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure. Die bei dem erfindungsgemässen Verfahren eingesetzten, organischen Lösungsmittel umfassen aromatische oder aliphatische, aprotische, organische Lösungsmittel, wie Toluol, Dichlorbenzol, o-Chlortoluol, m-Chlortoluol, p-Chlortoluol, Xylol, Äthylbenzol, Cumol, Ligroin, Hexan, Octan, Perchlen und Chlorbenzol.

Bei dem erfindungsgemässen Verfahren können das Toluidin, das Thiocyanat und die Mineralsäure in stöchiometrischen Mengen eingesetzt werden. Das Thiocyanat und die Mineralsäure können bezüglich der Menge an Toluidin auch im Überschuss vorliegen. Die Menge des organischen Lösungsmittels ist nicht kritisch und kann, bezogen auf Toluidin, das 1- bis 20fache betragen. Die Wassermenge beträgt vorzugsweise mehr als das 0,024fache, bezogen auf Toluidin. Das bei dem Verfahren eingesetzte Wasser kann direkt zusammen mit dem organischen Lösungsmittel zugegeben werden oder es kann dem Reaktionssystem auch dadurch einverleibt werden, dass man einen Teil oder die Gesamtmenge des Wassers zur Verdünnung der Mineralsäure verwendet. Falls konzentrierte Chlorwasserstoffsäure eingesetzt wird, kann das Wasser in der Chlorwasserstoffsäure verwendet werden, ohne dass man irgendeine Zugabe von weiterem Wasser vornimmt. Die Konzentration der Mineralsäure ist nicht kritisch. Falls Wasser zur Verdünnung der Mineralsäure verwendet wird, kann die Konzentration in einem Bereich von 10 bis 95% und vorzugsweise 20 bis 90% betragen. Die Reaktionstemperatur liegt gewöhnlich in einem Bereich von 20 bis 120 °C und vorzugsweise 60 bis 90 °C. Es ist eine Reaktionszeit ausreichend, die zum Verschwinden des Toluidins aufgrund der Umsetzung führt. Die Reaktionszeit beträgt gewöhnlich 1 bis 30 Stunden.

Gemäss dem erfindungsgemässen Verfahren verläuft die Umsetzung von Toluidin, dem Thiocyanat und der Mineralsäure in Gegenwart des organischen Lösungsmittels und Wasser als glatte Reaktion, und es tritt auf diese Weise eine Verringerung der Nebenproduktbildung von Ditolythioharnstoff ein. Das Nebenprodukt Ditolythioharnstoff geht in die flüssige Phase, wodurch die Verunreinigung des Produktes vermieden wird. Der resultierende Tolythioharnstoff kann mittels eines einfachen Trennverfahrens, wie einer Filtration, abgetrennt werden. Wie erwähnt, ist das Produkt nicht mit dem Nebenprodukt Ditolythioharnstoff verunreinigt.

nigt und weist daher eine hohe Reinheit auf. Das Produkt kann in hoher Ausbeute hergestellt werden. Die vorliegende Erfindung kann somit in effektiver Weise zur Herstellung von hochreinem Tolythioharnstoff eingesetzt werden, das als Zwischenprodukt von Farbstoffen und Agrikulturchemikalien brauchbar ist. Das angestrebte Produkt lässt sich erfindungsgemäss in einem einfachen, industriell anwendbaren Verfahren mit geringen Kosten herstellen.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen und Vergleichsbeispielen näher erläutert.

Beispiel 1

In einen Reaktor gibt man 107,2 g o-Toluidin und 250 ml o-Chlortoluol. Unter Rühren werden 106 g 36%ige Chlorwasserstoffsäure zugesetzt. Die Mischung wird auf 75 °C erhitzt und es werden 87,5 g Ammoniumthiocyanat zuge-
mischt. Die Reaktion wird während 20 h bei 75 bis 85 °C durchgeführt. Die resultierenden Kristalle werden durch Fil-
tration abgetrennt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält 163,5 g o-Tolythioharnstoff, Fp. 154 °C. Das
Produkt wird mittels einer Hochgeschwindigkeits-Flüssig-
keitschromatographie analysiert. Die Reinheit beträgt
98,0% und die Ausbeute an reinem Produkt beträgt 96,4%.

Das Verfahren wird unter Verwendung von m-Toluidin wiederholt. Man erhält m-Tolythioharnstoff, Fp. 110 °C.
Das Verfahren wird unter Verwendung von p-Toluidin wie-
derholt. Man erhält p-Tolythioharnstoff, Fp. 188 °C.

Vergleichsbeispiel 1

In einen Reaktor gibt man 107,2 g o-Toluidin und 250 ml Methanol. Unter Rühren werden 54 g konz. Schwefelsäure zugesetzt und 87,5 g Ammoniumthiocyanat werden mit der Mischung vermischt. Das Gemisch wird unter Rückfluss von Methanol 20 h erhitzt. Das Präzipitat wird durch Filtration abgetrennt und das Filtrat wird konzentriert, mit Wasser ge-
waschen und getrocknet. Man erhält 149,6 g o-Tolythio-
harnstoff. Das Produkt wird mittels Hochgeschwindigkeits-
Flüssigkeitschromatographie analysiert. Man beobachtet
eine Reinheit von 74,6% und eine Ausbeute von 67,1% als
reines Produkt. Die Reinheit und die Ausbeute sind zu ge-
ring.

Vergleichsbeispiel 2

Das Verfahren von Beispiel 1 wird wiederholt. Es werden jedoch 107,2 g o-Toluidin, 250 ml o-Chlortoluol, 51,6 g konz. Schwefelsäure und 87,5 g Ammoniumthiocyanat ein-
gesetzt und 10 h bei 90 bis 100 °C umgesetzt. Man erhält o-
Tolythioharnstoff mit einer Reinheit von 95,8% (4% N,N-
Di-o-tolythioharnstoff) in einer Ausbeute von 70,6% als rei-
nes Produkt. Die Abtrennung des Ditolythioharnstoffs ist
unbefriedigend und die Ausbeute ist gering.

Vergleichsbeispiel 3

Ein Gemisch aus 107,2 g o-Toluidin, 111,4 g 36%iger Chlorwasserstoffsäure und 95,2 g Ammoniumthiocyanat wird 4 h auf 60 °C und dann 4 h auf 70 °C und daraufhin zur
Alterung 8 h auf 80 °C erhitzt. o-Tolythioharnstoff wird auf
gleiche Weise abgetrennt. Man erhält ein Produkt mit einer
Reinheit von 89,4% in einer Ausbeute von 84,5% als reines
Produkt. Die Reinheit und die Ausbeute sind zu gering.

Beispiele 2 bis 10

Gemäss dem Verfahren von Beispiel 1 werden die Umset-
zungen durchgeführt. Es werden jedoch das Toluidin, das
Thiocyanat, die Mineralsäure und die Lösungsmittel ent-
sprechend den Angaben in der folgenden Tabelle variiert.
Die Ergebnisse sind in der Tabelle aufgeführt.

Tabelle

Beispiel	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Toluidin	o-TOD	o-TOD	o-TOD	m-TOD	m-TOD	m-TOD	p-TOD	p-TOD	p-TOD
Thiocyanat	NH ₄ -TCN	Na-TCN	NH ₄ -TCN	Na-TCN	K-TCN	NH ₄ -TCN	NH ₄ -TCN	Ca-TCN	Ca-TCN
wässr. Mineral- säurelösung	HCl	HCl	HCl	H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄	HCl	HCl	HCl
Lösungsmittel	wässr. Toluol	wässr. n-Octan	wässr. Chlorbenzol	wässr. o-Chlortoluol	wässr. Ligroin	wässr. Dichlorbenzol	wässr. Perchlen	wässr. p-Chlortoluol	wässr. Xylol
Reaktionstemp. (°C)	50-60	70-80	75-85	90-100	90-100	90-100	90-100	90-100	90-100
Tolythioharnstoff	o-TTU	o-TTU	o-TTU	m-TTU	m-TTU	m-TTU	p-TTU	p-TTU	p-TTU
Reinheit (%)	99,9	98,7	99,9	99,9	99,9	99,7	98,9	99,9	99,8
Ausbeute (%)	95,2	98,5	97,0	96,3	98,4	96,2	95,0	95,9	95,6

Bemerkungen: TOD = Toluidin
TCN = Thiocyanat
TTU = Tolythioharnstoff