



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8002178**

Nederland

⑲ NL

- ⑤4 **Werkwijze voor het bereiden van 2-alkoxyethylthiolen.**
- ⑤1 Int.Cl³: C07C149/14.
- ⑦1 Aanvrager: Pennwalt Corporation te Philadelphia, Pennsylvanië, Ver. St. v. Am.
- ⑦4 Gem.: Ir. C.M.R. Davidson c.s.
Octrooibureau Vriesendorp & Gaade
Dr. Kuiperstraat 6
2514 BB 's-Gravenhage.

-
- ②1 Aanvraag Nr. 8002178.
- ②2 Ingediend 15 april 1980.
- ③2 Voorrang vanaf 29 mei 1979.
- ③3 Land van voorrang: Ver. St. v. Am. (US).
- ③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 43497 .
- ②3 --
- ⑥1 --
- ⑥2 --

-
- ④3 Ter inzage gelegd 2 december 1980.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Werkwijze voor het bereiden van 2-alkoxyethylthiolen.

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het bereiden van 2-alkoxyethylthiolen. 2-Alkoxyethylthiolen worden toegepast in veterinaire preparaten.

In J. Chem. Soc. 1950, 579-585 (C.A. 43, 7424 d en C.A. 44, 6811 c) wordt een werkwijze aangegeven voor het bereiden van 2-methoxyethylthiol in drie stappen waarbij een opbrengst van minder dan 40 % wordt verkregen. In C.A. 46 3494 g wordt melding gemaakt van de reactie van butylvinylether en waterstofsulfide in dioxan als oplosmiddel en waterstofchloride en piperidine als katalysatoren. De daarbij verkregen opbrengst aan 2-butoxyethylthiol bedraagt slechts 15 %. Voor het overige bestaat het reactieproduct voornamelijk uit sulfide-nevenprodukten en splitsingsprodukten. In Can. J. Chem. 49 2125 (1971) wordt vermeld, dat bij reactie van waterstofsulfide en methylvinylether in de dampfase onder expositie aan ultraviolette straling als katalysator, alleen splitsingsprodukten ontstaan.

Bij een poging om 2-methoxyethylthiol te bereiden door reactie van methylvinylether en waterstofsulfide met als katalysator triethylamine ontstond een vloeistof bestaande uit twee lagen waarin methanol in beide lagen de voornaamste component was. Als nevenprodukten werden zwavelkoolstof en diethylsulfide aangetoond.

Gevonden is, dat 2-alkoxyethylthiolen in hoge opbrengst en nagenoeg zonder vorming van nevenprodukten kunnen worden bereid door reactie van een alkylvinylether en een molaire overmaat waterstofsulfide in de vloeistoffase onder bestralen met ultraviolette straling.

Volgens een voorkeursuitvoeringsvorm van de werkwijze volgens de uitvinding wordt de reactie uitgevoerd bij

een temperatuur van 10-60° C gedurende 10 min. tot 3 uren. De toe-
 gepaste mol.verhouding waterstofsulfide en methylvinylether bedraagt
 bij voorkeur 5-10. Het reactieprodukt kan eenvoudig door destillatie
 van het reactiemengsel worden gewonnen. Zoals gezegd is de opbrengst
 5 hoog.

Opgemerkt wordt, dat wanneer de reactie wordt
 uitgevoerd in de dampfase (zie bovengenoemd Can. J. Chem. 49, 2125
 (1971)) praktisch geen gewenst produkt wordt gevormd. Met andere
 woorden is het van belang om het reactiemengsel in de vloeistoffase
 10 te houden hetgeen kan worden bereikt door de temperatuur en druk
 overeenkomstig te kiezen. Afgezien van deze eis zijn de temperatuur
 en druk verder niet kritisch. De druk bedraagt in het algemeen onge-
 veer 2100-4900 kPa. Hoewel de temperatuur bij voorkeur 10-60° C
 bedraagt kan de reactie ook worden uitgevoerd bij een temperatuur
 15 van 0-75° C.

Als bron van ultraviolette straling kunnen in de
 handel verkrijgbare lampen worden gebruikt. Gebleken is, dat de
 expositietijd aan de ultraviolette straling van invloed is op de
 opbrengst aan gewenst produkt. Bedraagt de expositietijd bij voor-
 20 keur ongeveer 10 min. tot 3 uren, in het bijzonder bedraagt zij
 ongeveer 30 min. tot 2 uren waarbij de tijd nodig voor het bereiken
 van een optimale opbrengst eenvoudig kan worden vastgesteld.

2-Alkoxyethylthiolen zijn van betekenis voor het
 bereiden van veterinaire preparaten. De hogere homologen, bijvoor-
 25 beeld die waarin de alkoxygroep 8-18 koolstofatomen bevat, zijn
 daarnaast van belang als oppervlakte-actieve stoffen.

Voorbeeld I

In een 3,78 liter roestvrij stalen reactor werden
 470 g methylvinylether en voldoende waterstofsulfide om een mol.-
 30 verhouding van 6 mol waterstofsulfide per mol methylvinylether te
 bereiken, gebracht. De temperatuur werd verhoogd tot 40° C en de
 druk tot ongeveer 2590 kPa. Het vloeibare reactiemengsel werd geroerd
 onder bestralen met ultraviolette straling afkomstig uit een Hanovia
 lamp nr. 6515-32 van 200 W, gedurende in totaal 120 min. De omzet-
 35 tingsgraad werd tussentijds bepaald. De resultaten waren als volgt:

	Bestralingstijd, min.	Omzettingsgraad, % 2-methoxyethylthiol
	20	88
	60	99
5	120	92

Uit de resultaten blijkt, dat de reactie in de vloeistoffase zeer snel verloopt en dat een optimale omzettingsgraad wordt bereikt bij een bestralingstijd van ongeveer 60 min.

10 Voorbeeld II

Er werd te werk gegaan volgens voorbeeld I onder gebruikmaking van 390 g methylvinylether en onder toepassing van een mol-verhouding waterstofsulfide en methylvinylether van 7,7:1, een reactietemperatuur van 36° C, een druk van ongeveer 2870 kPa en
15 een bestralingstijd van 135 min. De opbrengst aan 2-methoxyethylthiol bedroeg 90 %.

Voorbeeld III

Er werd te werk gegaan volgens voorbeeld I onder gebruikmaking van 150 g methylvinylether en onder toepassing van een
20 mol.verhouding waterstofsulfide en methylvinylether van 8:1, een druk van ongeveer 2940 kPa en een bestralingstijd van 150 min. De opbrengst aan 2-methoxyethylthiol bedroeg 89,7 % en de zuiverheid na destillatie 98-99 %.

Elementair analyse:

	C, %	H, %	thiol S, %	Totaal S, %
25				
Gevonden:	39,3	8,88	34,80	35,0
Berekend:	39,13	8,76	34,7	34,7

Te werk gaande volgens de voorbeelden kunnen
verder worden bereid 2-butoxyethylthiol onder gebruikmaking van
30 butylvinylether, 2-octoxyethylthiol onder gebruikmaking van octylvinylether, 2-dodecoxyethylthiol onder gebruikmaking van dodecylvinylether en 2-octadecoxyethylthiol onder gebruikmaking van octodecylvinylether.

De alkylgroep kan onvertakt, vertakt of cyclisch
35 zijn en door een groep zijn gesubstitueerd die de reactie niet stoort.

C O N C L U S I E S

1. Werkwijze voor het bereiden van 2-alkoxyethylthiolen door reactie van een alkylvinylether met in de alkylgroep, die al dan niet vertakt of cyclisch kan zijn, 1-18 koolstofatomen,
5 en waterstofsulfide onder bestralen met ultraviolette straling, met het kenmerk, dat de reactie wordt uitgevoerd in de vloeistof-fase en met een molaire overmaat waterstofsulfide.
2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de reactie wordt uitgevoerd bij een temperatuur van 10-60° C.
- 10 3. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de reactie gedurende 10 min. tot 3 uren wordt uitgevoerd.
4. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de mol.verhouding waterstofsulfide en alkylvinylether 5-10:1 bedraagt.
- 15 5. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat als alkylvinylether wordt toegepast methylvinylether onder vorming van 2-methoxyethylthiol.
- 20 6. Verbindingen, werkwijzen voor het bereiden daarvan en Verbindingen verkrijgbaar met werkwijzen zoals beschreven in de beschrijving en voorbeelden.

8002178