



Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 11.IV.1968 (P 126 372)

Pierwszeństwo:

Opublikowano: 15.XII.1971

Kl. 12 q, 28

MKP C 07 d,
99/00

UKD

Współtwórcy wynalazku: Józef Trawkowski, Jerzy Kłos, Tadeusz Sucho-
rzewski, Krystyna Konieczna-Pietrzak, Jan
Kościuk

Właściciel patentu: Farmaceutyczna Spółdzielnia Pracy UNIA, Warsza-
wa (Polska)

Sposób wytwarzania tiowęglianów dwuwodorotlenowych związków aromatycznych

1 Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarza-
nia tiowęglianów dwuwodorotlenowych związków
aromatycznych o wzorze 1, w którym R oznacza
pierścień benzenowy lub naftalenowy ewentualnie
podstawiony chlorowcem, alkilem lub aryłem a n
oznacza 2.

Znany sposób wytwarzania tych związków polega
na działaniu na dwuwodorotlenowy związek aro-
matyczny, posiadający wolne i nadające się do
podstawienia miejsce w pozycji orto w stosunku
do jednej z grup wodorotlenowych, związkiem po-
zwalającym na wprowadzenie grupy tiocyjanowej
-S-C-N a następnie na zobojętnieniu kwasu tiocy-
janowego. Jako związek wprowadzający rodnik
tiocyjanowy stosuje się rodanek miedziowy. Uży-
skuje się go przez działanie na sól miedziową ro-
dankiem metalu alkalicznego. Po zobojętnieniu kwa-
su tiocyjanowego, powstałego jako produkt ubocz-
ny, następuje zamknięcie pierścienia i utworzenie
iminotiowęglianu. Ogrzewanie wodnych roztworów
iminotiowęglianu z kwasem solnym prowadzi do u-
zyskania pozbawionych azotu tiowęglianów (fran-
cuski opis patentowy numer 852020).

Stwierdzono, że można otrzymać tiowęgliany z
dobrą wydajnością omijając fazę otrzymywania
iminotiowęglianu z jednoczesnym wykorzystaniem
kwasu tiocyjanowego, otrzymanego w toku reakcji
podstawienia.

W sposobie według wynalazku dwuwodorotleno-
wy związek aromatyczny zadaje się rodankiem

2 miedziowym, przy czym powstaje tiocyjanowa po-
chodna tego związku i kwas tiocyjanowy, po czym
mieszaninę reakcyjną po odsączeniu rodanku mie-
dziawego ogrzewa się w temperaturze 75°—85°C.
5 Następuje przy tym zamknięcie pierścienia zwią-
ku tiocyjanowego i powstaje tiowęglian, który wy-
trąca się po oziębieniu z roztworu reakcyjnego.
Wykryształizowany produkt reakcji oczyszcza się
przez ponowną krystalizację z alkoholu i wytrąca-
nie wodą produktu z roztworu alkoholowego.

10 Stwierdzono, że otrzymuje się tiowęglian z wię-
kszą wydajnością, jeśli reakcja przyłączenia grupy
tiocyjanowej do dwuwodorotlenowej związku aro-
matycznego przeprowadza się w obniżonej tempe-
raturze, stosując jednocześnie 10% nadmiar rodan-
ku miedziowego w stosunku do ilości stechiome-
trycznej.

15 Stwierdzono, że na wydajność procesu ma rów-
nież wpływ temperatura ogrzewania otrzymanej
pochodnej tiocyjanowej dwuwodorotlenowego
związku aromatycznego z kwasem tiocyjanowym.
20 Optymalna temperatura wynosi 75°—85°C. Przykła-
dami związków dwuwodorotlenowych mogą być
pochodne szeregu benzenowego i naftalenowego
podstawione atomami chlorowców, grupami alkilo-
wymi lub aryłowymi.

25 Przykład I: Do oziębionego do 10° roztworu
0,25 kg rezorcyny i 0,75 kg rodanku amonowego w
2 litrach wody, dodaje się roztwór oziębiony do 2°
30 1,24 kg uwodnionego siarczanu miedziowego w 3,5

litrach wody. Koniec reakcji widoczny jest dzięki temu, że osad zmienia barwę z czarnej na białą. Następuje to w wyniku redukcji rodanku miedziowego do rodanku miedziawego. Reakcję prowadzi się w temperaturze 12° w czasie dwóch godzin. Po ukończeniu reakcji odsącza się osad rodanku miedziawego. Otrzymany przesącz rozcieńcza się wodą i podgrzewa do temperatury 80° w ciągu jednej godziny. Otrzymany roztwór 4-hydroksy-2-okso-benzoksatiolu filtruje się na gorąco. Po oziębieniu, z roztworu wykrystalizowuje produkt, który oczyszcza się przez zagotowanie z węglem aktywowanym w alkoholu metylowym lub etylowym. Z roztworu alkoholowego czysty 4-hydroksy-2-okso-benzoksatiol wytrąca się przez rozcieńczenie wodą destylowaną. Otrzymany produkt topi się w temperaturze 158°—160°C. Praktyczna wydajność wynosi 85%.

Przykład II: Do oziębionego do 10° roztworu 0,1 kg 1-chloro-2,4-dwuhydroksybenzenu i 0,233 kg rodanku amonowego w 1 litrze wody, dodaje się oziębiony do 3° roztwór 0,382 kg uwodnionego siarczuanu miedziowego w 1,5 litra wody. Koniec reakcji widoczny jest dzięki zmianie barwy osadu. Po odsączeniu białego osadu rodanku miedziawego, przesącz rozcieńcza się wodą i podgrzewa do temperatury 85° w ciągu jednej godziny. Po przefiltrowaniu i oziębieniu, z roztworu wykrystalizowuje 1-chloro-4-hydroksy-2-oksobenzoksatiol, który oczyszcza się przez zagotowanie z węglem aktywowanym z alkoholu. Z przefiltrowanego roztworu wytrąca się czysty produkt przez rozcieńczenie wodą. Temperatura topnienia otrzymanego produktu 159°—160°C.

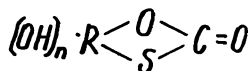
Przykład III: 8 gramów 2,3-dwuhydroksynaftalenu oraz 17 gramów rodanku amonowego rozpuszcza się w 3 litrach alkoholu etylowego. Do otrzymanego roztworu dodaje się 28 gramów krystalicznego siarczuanu miedziowego. Zakończenie reakcji widoczne jest po zmianie barwy osadu. Po odsączeniu osadu przesącz ogrzewa się do wrzenia. Po oziębieniu wykrystalizowuje tiowęglan hydroksynaftalenu, który oczyszcza się zwykłym sposobem. Czysty produkt topi się w temperaturze 198°—200°C.

Zastrzeżenia patentowe

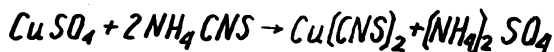
1. Sposób wytwarzania tiowęglanów dwuwodorotlenowych związków aromatycznych o wzorze 1, w którym R oznacza pierścień benzenowy lub nadtalenowy ewentualnie podstawiony chlorowcem, alkilem lub aryłem, a n oznacza 2, **znamienny tym**, że dwuwodorotlenowy związek aromatyczny zadaje się rodankiem miedziowym, przy czym powstaje tiocyjanowa pochodna tego związku i kwas tiocyjanowy, po czym mieszaninę reakcyjną, po odsączeniu rodanku miedziawego, ogrzewa się w temperaturze 75°—85°C i z otrzymanego roztworu, po oziębieniu, wykrystalizowuje odpowiedni tiowęglan.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję dwuwodorotlenowego związku aromatycznego z rodankiem miedziowym prowadzi się w temperaturze 10°—15°, stosując przy tym 10% nadmiar rodanku miedziowego.

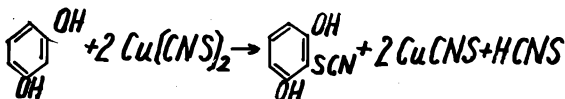
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że wykrystalizowany produkt reakcji oczyszcza się przez ponowną krystalizację z alkoholu i wytrącanie produktu z roztworu alkoholowego przez rozcieńczenie wodą.



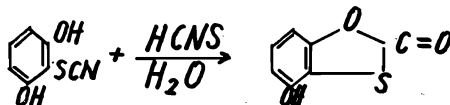
WZÓR 1



Schemat 1



Schemat 2



Schemat 3