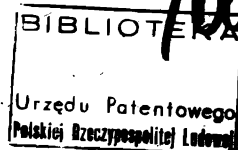


C04d 47/00



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 43314

Kl. 12 q, 27

VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht”

Leuna, Niemiecka Republika Demokratyczna

Sposób wytwarzania alifatycznych 1, 2, 4 — tritiolanów

Patent trwa od dnia 6 listopada 1958 r.

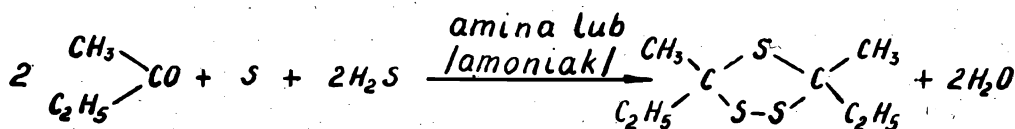
Pierwszeństwo: 30 stycznia 1958 r. (Niemiecka Republika Demokratyczna).

Niewiele dotychczas było wiadomo na temat syntezy 1, 2, 4-tritiolanów. Standinger i Freudenberger opisują syntezę dwóch arylopodstawionych 1, 2, 4-tritiolanów na drodze autooksydacji tioketonów takich jak tiabenzenofenonu i tiafluorenenu. Erdmann sądził, że otrzymał 1, 2, 4-tritiolan przez działanie siarką na octan linalylowy.

Stwierdzono obecnie, że alifatycznie podstawione 1, 2, 4-tritiolany otrzymuje się w sposób prosty, wprowadzając w reakcję aldehyd

alifatyczny albo keton alifatyczny w obecności amoniaku albo amin z siarką i siarkowodorem w niskich temperaturach, korzystnie w temperaturze 0–10°C. Szczególnie dobre wydajności otrzymuje się w obecności amoniaku i amin pierwszorzędowych i drugorzędowych, podczas gdy aminy trzeciorzędowe nadają się jako katalizatory w mniejszym stopniu.

Przebieg reakcji można przedstawić na przykładzie butanonu w następujący sposób:

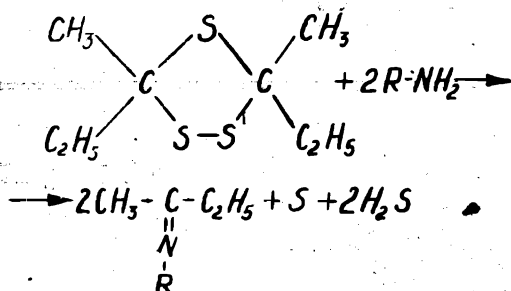


Zazwyczaj postępuje się w ten sposób, że do mieszaniny składającej się z dwóch cząsteczek alifatycznego aldehydu albo ketonu i 1–2 cząsteczek aminy wprowadza się w tem-

peraturze 0°C siarkowódor, a następnie dodaje porcjami 1 gramoatom siarki. Mniejsza ilość aminy w niektórych przypadkach prowadzi do obniżenia wydajności. W przypad-

ku zastosowania większej ilości amin, koszt produkcji nie wzrasta, ponieważ aminy można ilościowo odzyskać. Jeżeli jako katalizator stosuje się amoniak, wówczas do aldehydu albo ketonu wprowadza się amoniak i siarkowodor w stosunku objętościowym 1:1 i dodaje siarkę w małych porcjach.

1, 2, 4-tritiolany wytworzone tym sposobem różnią się od innych związków zawierających również 3 atomy siarki np. trójsiarczków reakcją z aminami pierwszorzędowymi, gdyż rozkładają się przy tym na iminy, siarkowodor i siarkę, np. 1, 2, 4-tritiołan wytworzy z butanonu:



Tritiolany służą jako środki do zwalczania szkodników, jako środki chwastobójcze, zabezpieczające przed rdzewieniem i jako przyspieszacze wulkanizacji.

Przykład I. Do mieszaniny 172 g dwuetyloketonu (2 mole) i 146 g izobutyloaminy (2 mole) wprowadza się przy dokładnym mieszanii w temperaturze 0°C siarkowodor. Wydziela się przy tym wodorosiarczek aminy w postaci rozdrobnionej, półstałej, dającej się dobrze mieszać masy. Po całkowitym nasyceniu siarkowodorem dodaje się w kilku porcjach 64 g kwiatu siarki (2 gramoatomy). Przy dalszym mieszanii wprowadza się jeszcze w ciągu wielu godzin słaby strumień siarkowodoru. Siarka przechodzi przy tym całkowicie do roztworu. Następnie mieszaninę reakcyjną zadaje się w nadmiarze rozcieńczonym kwasem octowym, przy czym wodorosiarczek aminy rozkłada się z wydzielaniem siarki i wywiązywaniem siarkowodoru, odzyskuje się przy tym 25 g siarki. Tritiołan znajdujący się z siarką w dolnej warstwie ekstrahuje się eterem, przemywa kilkakrotnie wodą i jednorazowo roztworem kwaśnego węgla sodowego oraz suszy siarczanem sodowym. Po usunięciu eteru destyluje się w próżni. Otrzymuje się 3, 3, 5, 5-czteroetylo-1, 2, 4-tritiołan ($\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{S}_3$), o tem-

peraturze wrzenia 84°C (0,2 mm Hg w postaci pomarańczowego oleju o nieprzyjemnym zapachu).

Wydajność w stosunku do wprowadzonego dwuetyloketonu wynosi 192 g (81% teorii). Z roztworu zakwaszonego kwasem octowym po zadaniu ługiem sodowym odzyskuje się praktycznie ilościowo aminę, którą oddziela się i oczyszcza w znany sposób.

Przykład II. Mieszaninę 172 g metylopropyloketonu (2 mole) i 146 g n-butyloaminy (2 mole) nasycy się mieszając w temperaturze 0°C siarkowodorem, a następnie wprowadza porcjami 32 g siarki (1 gramoatom). W trakcie mieszania w ciągu kilku godzin wprowadza się jeszcze siarkowodor, przy czym siarka rozpuszcza się całkowicie. Żółtawo zabarwiony produkt reakcji po zakwaszeniu rozcieńczonym kwasem octowym ekstrahuje się eterem, przemywa wodą i roztworem kwaśnego węgla sodowego, suszy siarczanem sodowym i odparowuje eter. Destylacja próżniowa daje żółty olej ($\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{S}_3$) o Kp 0,3 84°C.

Wydajność 176 g (70% teorii) 3, 5-dwumetylo-3, 5-dwu-n-propylo-1, 2, 4-tritiołanu.

Przykład III. Mieszaninę 196 g cykloheksanonu (2 mole) i 146 g n-butyloaminy (2 mole) nasycy się siarkowodorem przy ciągłym mieszanii w temperaturze 0°C i zadaje 32 g siarki (1 gramoatom). Przy dalszym mieszanii i wprowadzaniu siarkowodoru po około 2 godzinach zaczyna się wydzielanie krystalicznego produktu reakcji. Mieszaninę reakcyjną miesza się w ciągu nocy bez chłodzenia i powoli przepuszcza siarkowodor. Siarka przebiega reakcję ilościowo. Zawieszony w cieczy reakcyjnej krystaliczny tritiołan odsącza się, kilkakrotnie przemywa oziębionym lodem metanolem aż przesącza stanie się prawie bezbarwny, po czym przekryształizowuje w dużej ilości etanolu. Już po jednorazowym przekryształizowaniu otrzymuje się biały, puszysty produkt w postaci łuseczek krystalicznych ($\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{S}_3$), o temperaturze topnienia 50°C.

Wydajność 215 g (83% teorii) bis 3, 3, 5, 5-pięciometyleno-1, 2, 4-tritiołanu.

Przykład IV. W 1-litrowej kolbie chłodzi się do temperatury 0°C mieszaninę 116 g acetonu (2 mole) i 206 g dwuizobutyloaminy (1,6 mola). Do przestrzeni gazowej nad cieczą wprowadza się w trakcie mieszania siarkowodor i przy słabym nadciśnieniu. Wprowadzanie do cieczy jest niecelowe, ponieważ rura wprowadzająca szybko zatyka się wskutek wydzielania się krystalicznego wodorosiarczku

aminy. Mieszanina nasycona siarkowodorem zestala się w znacznym stopniu, jednakże można ją jeszcze mieszać. Dodaje się do niej porcjami 32 g siarki (1 gramoatom), przy czym następuje w znacznym stopniu rozpuszczanie z jednoczesnym brunatnym zabarwieniem. Po pewnym czasie mieszanina znowu częściowo się zestala, można jednak ją jeszcze mieszać. Mieszanie kontynuuje się dalej w ciągu nocy przy dalszym doprowadzaniu siarkowodoru i bez chłodzenia, przy czym otrzymuje się prawie bezbarwną, pół płynną mieszaninę reakcyjną. Mieszaninę tę zakwasza się, oddziela utworzoną warstwę organiczną, przemywa wodą i roztworem dwuwęglanu sodowego. Po wysuszeniu siarczanem sodowym, otrzymuje się po destylacji próżniowej blado-żółty 3, 3, 5, 5-czterometylo-1, 2, 4-tritiolan ($C_8H_{12}S_3$) o Kp 0,4 34°C.

Wydajność 84,4 g (44% teorii).

Przykład V. 258 g dwuizobutyloaminy (2 mole) przeprowadza się w krystaliczny wodorosiarczek aminy przepuszczając w temperaturze 0°C, w trakcie mieszania siarkowodor. Do praktycznie całkowicie zestalonej masy wkrapla się przy ciągłym wprowadzaniu siarkowodoru 144 g aldehydu masłowego (2 mole), przy czym wywiązujące się ciepło powoduje stopniowe rozpuszczenie mieszaniny reakcyjnej, po czym dodaje się porcjami 32 g siarki (1 gramoatom). Początkowo bezbarwna ciecz zabarwia się na brązowo i staje się ciągliwa. Przy dalszym mieszanu wprowadza się bez oziębienia siarkowodor w ciągu około 12 godzin. Występuje ponownie rozpuszczenie się mieszaniny. Po 45-godziennym staniu produkt reakcji zadaje się rozcieńczonym kwasem octowym, ekstrahuje eterem, przemywa wodą i roztworem dwuwęglanu i suszy siarczanem sodowym. Po usunięciu eteru destyluje się i otrzymuje tritiolan ($C_8H_{16}S_3$) w postaci żółtego oleju o Kp 0,4 86°C.

Wydajność 86,5 g (46,5% teorii) 3,5-dwu-n-propylo-1, 2, 4-tritiolanu.

Przykład VI. 206 g izobutyloaminy (1,6 mola) nasyca się siarkowodorem w temperaturze 0°C, przy czym wydziela się wodorosiarczek aminy w postaci krystalicznej. Ponadto wkrapla się przy mieszanu i dalszym doprowadzaniu siarkowodoru 116 g aldehydu pro-

pionowego (2 mole) w temperaturze maksymalnej 10°C. Następnie dodaje się 32 g siarki (1 gramoatom) w temperaturze 0°C. Początkowo biała masa zabarwia się na żółto, a w końcu na brązowo. Masę tę miesza się w trakcie dalszego doprowadzania siarkowodoru w ciągu 24 godzin. Otrzymany produkt przerabia się w sposób podany w przykładzie I przez zakwaszenie kwasem octowym, ekstrahowanie eterem, przemywanie wodą i roztworem dwuwęglanu oraz suszenie siarczanem sodowym. Po usunięciu eteru przedestylowuje przy Kp 77°C 90 g 3,5-dwuetylo-1, 2, 4-tritiolanu w postaci cytrynowo-żółtego oleju ($C_8H_{12}S_3$).

Wydajność 50% teorii.

Przykład VII. 61,5 g metanolu nasyca się amoniakiem w temperaturze 0°C. Do roztworu dodaje się w trakcie mieszania i wprowadzania siarkowodoru 172 g (2 mole) dwuetyloketonu ochłodzonego do temperatury 0°C. Wytrąca się przy tym kwaśny siarczek amonowy w postaci stałej. Po nasyceniu mieszaniny siarkowodorem zadaje się ją 32 g kwiatu siarki (1 gramoatom)). Przy ciągłym doprowadzaniu siarkowodoru mieszanie przeprowadza się jeszcze w ciągu około 10 godzin. Mieszaninę reakcyjną zakwasza się rozcieńczonym kwasem octowym, ekstrahuje eterem, przemywa dwukrotnie wodą i jednorazowo roztworem dwuwęglanu i suszy siarczanem sodowym. Po usunięciu eteru na łaźni wodnej pozostałość poddaje się destylacji próżniowej i otrzymuje się tritiolan w postaci pomarańczowo-żółtego oleju, żółknącego przy stanie o Kp 0,9 103°C.

Wydajność 152 g 3, 3, 5, 5-czteroetylo-tritiolanu (65% teorii).

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania alifatycznych 1, 2, 4-tritiolanów, znamienny tym, że alifatyczny aldehyd albo alifatyczny keton w obecności amoniaku lub amin wprowadza się w reakcję z siarką i siarkowodorem w niskich temperaturach, korzystnie w temperaturze 0°–10°C.

VEB Leuna-Werke
„Walter Ulbricht”

Zastępca: mgr Józef Kamiński
rzecznik patentowy