



(19) Országkód

**HU**



**MAGYAR  
KÖZTÁRSASÁG**

**MAGYAR  
SZABADALMI  
HIVATAL**

## **SZABADALMI LEÍRÁS**

(11) Lajstromszám:

**221 653 B1**

(21) A bejelentés ügyszám: P 98 02874

(22) A bejelentés napja: 1998. 12. 10.

(30) Elsőbbségi adatok:

08/989,563 1997. 12. 12. US

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

**C 07 D 285/12**

A 01 N 43/82

A 01 N 43/836

(40) A közzététel napja: 1999. 09. 28.

(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi  
Közlönyben: 2002. 12. 28.

(72) Feltalálók:

Newallis, Peter E., Leawood, Kansas (US)

Prasad, Vidyanatha A., Leawood, Kansas (US)

dr. Schmidt, Thomas K. G., Haan (DE)

(73) Szabadalmazók:

BAYER AG, Leverkusen (DE)

BAYER Corporation, Pittsburgh,  
Pennsylvania (US)

(74) Képviselő:

dr. Palágyi Tivadar, DANUBIA Szabadalmi és  
Védjegy Iroda Kft., Budapest

(54)

### **Eljárás 2-(metil-tio)-5-(trifluor-metil)-1,3,4-tiadiazol előállítására metil-ditiokarbazinát alkalmazásával**

#### **KIVONAT**

A találmány tárgya eljárás 2-(metil-tio)-5-(trifluor-metil)-1,3,4-tiadiazol előállítására.

A találmány szerinti eljárás abban áll, hogy metil-ditiokarbazinátot foszfor-triklorid távollétében trifluor-ecetsavval reagáltatva 2-(metil-tio)-5-(trifluor-metil)-1,3,4-tiadiazol és 2,5-bisz(metil-tio)-1,3,4-tiadiazol keverékét állítják elő, majd a 2,5-bisz(metil-tio)-1,3,4-

tiadiazolt a reakcióelegy megsavanyításával és ezt követő fáziseltávolítással szelektíven eltávolítják.

A savanyítást tömény szerves savval végzik.

A találmány szerinti eljárás lehetővé teszi a reakció eredményes, hatékony megvalósítását víz jelenlétében is, és így elkerülhető a por alakban rendkívül toxikus, por alakú metil-ditiokarbazinát használata.

**HU 221 653 B1**

A találmány tiadiazolok szintézisére vonatkozik. Közelebbről, a találmány tárgyát javított eljárások képezik (2-metil-tio)-5-(trifluor-metil)-1,3,4-tiadiazol előállítására trifluor-ecetsav és metil-ditiokarbazinát alkalmazásával.

A 2-(metil-tio)-5-(trifluor-metil)-1,3,4-tiadiazol előállítására jelenleg alkalmazott eljárásokat a laboratóriumi eljárások ipari méretű alkalmazásának magas költségei korlátozzák. Számos ismert közlemény alapján laboratóriumi vizsgálatok képezik, így kevés információt szolgáltatnak arra vonatkozóan, hogy a reakcióhőmérsékletek és az adott reagensek miként érintik a termék hozamát és tisztaságát. Ezenfelül, a laboratóriumban kidolgozott eljárások és reakciók közvetlenül nem alkalmazhatók az ipari szintű gyártásra, mert az ilyen laboratóriumi eljárások általában költséges reagensek felhasználását, valamint költséges technológiai (például elválasztási és tisztítási) műveleteket igényelnek.

A 3 562 284 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás olyan eljárást közöl egyes 2-(alkil-tio)-5-(halogén-alkil)-1,3,4-tiadiazolok – például a 2-(metil-tio)-5-(trifluor-metil)-1,3,4-tiadiazol – előállítására, ahol metil-ditiokarbazinátot valamely karbonsavanhidriddel (például trifluor-ecetsavanhidriddel) vagy valamilyen karbonsavat (például trifluor-ecetsavat) oldószerben (például toluolban) reagáltatnak. E reagáltatás kivitelezhető foszfor-triklorid és piridin jelenlétében kénsav hozzáadásával (lásd a DE-A-3 422 861 számú német szabadalmi leírást), vagy karbonil-kloridokkal (például trifluor-acetil-kloriddal) és dietilén-glikol-dimetil-éterrel; valamint piridinnel és kénsavval (DE-A-3 722 320 számú német szabadalmi leírás).

Az elsőként említett módszer kevésbé alkalmas a nagyméretű, ipari szintű előállításra, mivel a reagensek (anhidridek) költségesek, és ezeket feleslegben alkalmazzák. Ehhez járul, hogy anhidrid alkalmazása esetén a reakcióban az anhidridnek mint kémiai egységnek csak a felét használják fel. A karbonsavakkal, foszfor-trikloriddal, piridinnel, kénsavval és karbonil-kloridokkal végzett reakciók körülményes feldolgozási eljárással járnak, aminek során a piridint leválasztják és regenerálják. Továbbá a foszfor-triklorid csak kevésbé oldható reakciótermékeket eredményez, amelyek a keverést megnehezítik és elfogadhatatlanul nagy mennyiségű hulladék képződésével járnak. Végül az ezekkel az eljárásokkal elérhető hozamok elfogadhatatlanul csekélyek.

2-(Szubsztituált)-5-(trifluor-metil)-1,3,4-tiadiazolok előállítására alkalmazott további eljárás egy karbonsav (például trifluor-ecetsav) és egy ditiokarbazinsav-észter reakciója foszforil-klorid vagy polifoszorsav jelenlétében [lásd például az 5 162 539 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírást, valamint Gyoeft és Csávássy: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 82, 91–97 (1974)]. Az ilyen foszforvegyületek alkalmazása elfogadhatatlanul nagy mennyiségű, foszfátokat tartalmazó hulladék képződésével jár, így környezeti veszélyt okoz. Ezen túlmenően ez az eljárás száraz metil-ditiokarbazinátok (toxikus, görcsokozó szer) alkalmazá-

sát igényli. Száraz állapotban ez az anyag súlyos ipari egészségügyi problémát jelent.

A fentiek alapján fennáll az igény 2-(metil-tio)-5-(trifluor-metil)-1,3,4-tiadiazol hatékony, nagy hozamot eredményező, praktikus és biztonságos, ipari méretű előállítási eljárására. A találmány alapján megvalósítható egy ilyen eljárás.

A következőkben röviden összefoglaljuk találmányunkat.

A találmány tárgya eljárás 2-(metil-tio)-5-(trifluor-metil)-1,3,4-tiadiazol előállítására. Az eljárás a következő lépésekből áll: metil-ditiokarbazinátot foszfor-triklorid távollétében trifluor-ecetsavval reagáltatva 2-(metil-tio)-5-(trifluor-metil)-1,3,4-tiadiazol és 2,5-bisz(metil-tio)-1,3,4-tiadiazol keverékéhez jutunk, majd a 2,5-bisz(metil-tio)-1,3,4-tiadiazolt („bisz” mellékterméket) szelektíven eltávolítjuk úgy, hogy a trifluor-ecetsav feleslegének eltávolítása után az elegyet megsavanyítjuk.

Az elegyet tömény szervesen savval, például sósavval, kénsavval vagy salétromsavval savanyítjuk. Előnyösen kénsavat alkalmazunk. A kénsav koncentrációja körülbelül 55% és körülbelül 95% közötti tartományban van, előnyösen körülbelül 70%. Ha 70%-os kénsavat alkalmazunk, akkor a reakcióelegyhez hozzáadott kénsav mennyisége a 2,5-bisz(metil-tio)-1,3,4-tiadiazol 1 móljára vonatkoztatva körülbelül 2 móltól körülbelül 10 mólig terjed; előnyösen a 2,5-bisz(metil-tio)-1,3,4-tiadiazol 1 móljára számítva körülbelül 4 móltól körülbelül 7 mólig terjedő mennyiségű kénsavat használunk.

A savanyítást általában körülbelül 10 °C és körülbelül 60 °C közötti hőmérsékleten, előnyösen körülbelül 20 °C és körülbelül 40 °C közötti, még előnyösebben körülbelül 25 °C és körülbelül 30 °C közötti hőmérsékleten végezzük.

A metil-ditiokarbazinát trifluor-ecetsavval végzett reagáltatását oldószer jelenlétében is megvalósíthatjuk. Az oldószer lehet önmagában a trifluor-ecetsav, vagy valamilyen aromás oldószer, például toluol, xilol, kumol vagy metilén. Előnyös a toluol alkalmazása.

A metil-ditiokarbazinát és a trifluor-ecetsav bármely megfelelő arányban alkalmazható. Bármelyik reagens jelen lehet moláris feleslegben is. Így a metil-ditiokarbazinátnak trifluor-ecetsavhoz viszonyított mólaránya körülbelül 4:1-től körülbelül 1:5-ig terjedhet. Ha a metil-ditiokarbazinát moláris feleslegben van jelen, akkor a metil-ditiokarbazinátnak a trifluor-ecetsavhoz viszonyított, előnyös mólaránya körülbelül 2:1 és körülbelül 1,5:1 között van. Ha a trifluor-ecetsav van jelen moláris feleslegben, akkor a metil-ditiokarbazinátnak a trifluor-ecetsavhoz viszonyított, előnyös mólaránya körülbelül 1:1,25 és körülbelül 1:2 közötti tartományban van.

Az alábbiakban találmányunkat részletesen ismertetjük.

A találmány új eljárást biztosít 2-(metil-tio)-5-(trifluor-metil)-1,3,4-tiadiazol (TDA) előállítására, amely herbicidek előállításában alkalmazható közbenső termék. A találmány szerinti új eljárásban kiinduló reagen-

sekként metil-ditiokarbazinátot (MDTC) és trifluor-ecetsavat (TFA) használunk. Az új eljárások lehetővé teszik a TDA előállítását magas hozammal, a melléktermékek hatékony eltávolítása és a kulcsreagensek visszavezetése mellett.

A 2-(metil-tio)-5-(trifluor-metil)-1,3,4-tiadiazol előállítására alkalmazott, találmány szerinti eljárás egyik szempontja szerint a metil-ditiokarbazinátot valamilyen oldószerben trifluor-ecetsav feleslegével reagáltatjuk, majd a vizet és a trifluor-ecetsav feleslegét eltávolítjuk.

Az eljárásban bármilyen úton előállított MDTC használható. Az MDTC előállítására különösen előnyös módszert ismertetnek a 08 743 763 számú, 08 743 764 számú és 08 743 775 számú, 1996. november 7-én benyújtott amerikai egyesült államokbeli szabadalmi bejelentések. Ezen szabadalmi bejelentések ismertetéseit hivatkozásként foglaljuk leírásunkba. A TFA kereskedelmi forgalomból beszerezhető.

Az MDTC-t TFA valamely moláris feleslegével reagáltatjuk. E leírásunkban a „moláris felesleg” kifejezés azt jelenti, hogy a reakcióban a TFA moláris mennyisége az MDTC moláris mennyiségéhez képest feleslegben van. A TFA az MDTC-hez viszonyítva előnyösen 10–500%-os moláris feleslegben van jelen. Ez annyit jelent, hogy a TFA-nak MDTC-hoz viszonyított mólaránya (TFA:MDTC) körülbelül 1,1:1-től körülbelül 5:1-ig terjed. Előnyösebben a TFA:MDTC mólarány körülbelül 1,25:1 és körülbelül 2,5:1 között, még előnyösebben körülbelül 1,25:1 és körülbelül 2:1 között van. A továbbiakban a példákban kimutatjuk, hogy a TFA MDTC-hez viszonyított moláris feleslegének a növelésével a TDA hozama jelentősen és alapvetően növelhető.

A reakció előnyösen körülbelül 30 °C és körülbelül 150 °C közötti, még előnyösebben körülbelül 30 °C és körülbelül 140 °C közötti hőmérséklet-tartományban megy végbe. Ha a hőmérséklet körülbelül 80 °C és körülbelül 130 °C között van, akkor a reakció időtartama körülbelül 1 órától körülbelül 5 óráig terjed.

A találmány szerinti eljárásban alkalmazott MDTC vizet tartalmazhat. A „nedves” MDTC alkalmazásának lehetősége az eddigi eljárásokkal szemben – amelyek kizárólag száraz MDTC-t használnak – alapvető előnyt jelent. Az MDTC ismert toxikus anyag, és alkalmazása száraz formában nagy valószínűséggel a feldolgozó gyáregységek szennyezését eredményezi MDTC-porával. Ez a környezetszennyezési veszély nagyon lényegesen csökken, ha nedves MDTC alkalmazható. A találmány szerinti eljárásban való alkalmazása során az MDTC egészen körülbelül 10 tömeg%-ig terjedő mértékben vizet tartalmazhat. Emellett a jelenlegi eljárásoktól eltérően a víz külön reagensként adható az elegyhez. A reakcióelegyben a víz összes mennyisége előnyösen az MDTC 0,5 móljára vonatkoztatva körülbelül 30 g víznél kevesebb. Amint az alább következő példákban bemutatjuk, 0,5 mol MDTC-re vonatkoztatva 30 g vagy ennél kisebb mennyiségű víz jelenléte a termék képződésére nincs káros hatással. Ha azonban a víz mennyiségét

40 g-ra vagy ennél magasabbra emeljük, akkor a TDA-termék hozama csökken.

A TFA és az MDTC reakcióját oldószer jelenlétében valósítjuk meg. Az egyik kiviteli forma szerint a trifluor-ecetsav önmagában oldószerként is szolgál. Előnyösen azonban aprotikus aromás társoldószert alkalmazunk. Az ilyen társoldószerek a szakterületen jól ismertek. Ilyen előnyös társoldószer például a toluol, a xilol, a kumol és a metizilén. Különösen előnyösen használható a toluol.

A társoldószer mennyisége széles keretek között változhat, amint ezt a gyakorlott szakember könnyen meghatározhatja. Amennyiben társoldószert használunk, akkor ez az MDTC 1 móljára vonatkoztatva körülbelül 0,5 mol és 3,5 mol toluol közötti mennyiségben van jelen. Előnyösen az MDTC 1 móljára vonatkoztatva a toluol körülbelül 1,5 mol és körülbelül 3,0 mol közötti mennyiségben, még előnyösebben körülbelül 2,5 és körülbelül 3,0 mol közötti mennyiségben van jelen.

A reakciót megvalósíthatjuk úgy, hogy az MDTC és a TFA kívánt, teljes mennyiségét összekeverjük. A hozzáadásnak bármilyen más módja is alkalmazható.

Az MDTC és a TFA reakcióelegyéhez adott esetben katalizátort is adhatunk. Előnyös katalizátor például a p-toluolszulfonsav. Ha toluolszulfonsavat alkalmazunk, akkor ez az MDTC 1 móljára vonatkoztatva körülbelül 2,0 g mennyiségben van jelen.

A TFA és az MDTC közötti reakció egyik reakciótermékeként víz képződik. A visszavezetett áramlások következtében további vízmennyiség is jelen lehet. A reakcióelegyből a vizet azeotrop desztillációval távolítjuk el. A víz azeotropos eltávolítása könnyen megvalósítható az oldószer jelenlétében, különösen akkor, ha társoldószerként toluolt használunk. A reakció teljes végbemeneteléhez szükséges hőmérséklet megfelel a víz és a trifluor-ecetsav feleslege azeotropos eltávolításának. További feldolgozás tehát nem szükséges.

A bisztiadiazoltermék eltávolítását az alábbiakban ismertetjük.

A találmány egy másik szempontja eljárást biztosít TDA előállítására olyan módon, hogy MDTC és TFA reagáltatásával TDA és 2,5-bisz(metil-tio)-1,3,4-tiadiazol (bisz-melléktermék) keverékét kapjuk, majd ebből a bisz-mellékterméket szelektíven eltávolítjuk úgy, hogy a reakcióelegyet megsavanyítjuk és a fázisokat elkülönítjük. Az MDTC és a TFA reakciójának a hőmérsékleti értékei ugyanazok, mint amilyeneket fentebb megadtunk.

Az MDTC és a TFA bármilyen célszerű arányban alkalmazható. Bármelyik reagens jelen lehet moláris feleslegben. Így az MDTC-nek a TFA-hoz viszonyított mólaránya körülbelül 4:1 és körülbelül 1:5 között lehet. Ha az MDTC van jelen moláris feleslegben, akkor az MDTC-nek a TFA-hoz viszonyított mólaránya előnyösen körülbelül 2:1 és körülbelül 1,5:1 közötti érték; ha a TFA van jelen moláris feleslegben, akkor az MDTC-nek a TFA-hoz viszonyított mólaránya előnyösen körülbelül 1:1,25 és körülbelül 1:2,0 közötti tarto-

mányban van. Ha az MDTC-nek a TFA-hoz viszonyított aránya csökken, akkor az MDTC és a TFA reakciójából származó bisz-melléktermék mennyisége is csökken.

Amint fentebb kifejtettük, az MDTC és a TFA reagáltatását előnyösen társoldószer jelenlétében végezzük. Az előnyös társoldószer ugyanazok, mint amelyeket fentebb említettünk. Legelőnyösebben toluolt használhatunk.

Az elegyet tömény szervesen savval, például sósavval, kénsavval vagy salétromsavval savanyítjuk. A sav pK<sub>a</sub>-értéke előnyösen körülbelül 1 és körülbelül 4 közötti érték. Előnyösen kénsavat használunk. A kénsav koncentrációja körülbelül 55% és körülbelül 95% között van, előnyösen körülbelül 70%. Ha 70%-os kénsavat alkalmazunk, akkor a reakcióelegyhez adott kénsav mennyisége a bisz-melléktermék 1 móljára vonatkoztatva körülbelül 2 mol kénsavtól körülbelül 10 mol kénsavig terjed, előnyösen a bisz-melléktermék 1 móljára vonatkoztatva a kénsavat körülbelül 4 móltól körülbelül 7 mólig terjedő mennyiségben alkalmazzuk. A savanyítást általában körülbelül 10 °C és körülbelül 60 °C közötti hőmérsékleten, előnyösen körülbelül 20 °C és körülbelül 40 °C közötti hőmérsékleten, még előnyösebben körülbelül 25 °C és körülbelül 30 °C közötti hőmérsékleten hajtjuk végre.

Az alábbi példákban a találmány előnyös kiviteli formáit közöljük, amelyek azonban a találmány oltalmi körét semmiképpen sem korlátozzák.

#### Példák

##### 1. példa

2-(Metil-tio)-5-(trifluor-metil)-1,3,4-tiadiazol (TDA) előállítására metil-ditiokarbazinát (MDTC) és főleg mennyiségben vett trifluor-ecetsav (TFA) alkalmazásával

##### A) Általános előírat

Lombikba 125 g toluolt mérünk be, majd 67,9 g (0,5 mol) metil-ditiokarbazinátot (MDTC) (hatóanyag-tartalma 90%, 5% vizet és 5% szennyezést tartalmaz) elegyítünk hozzá. Ehhez az elegyhez keverés közben 10–15 perc alatt, hűtés nélkül 114 g (1,0 mol) TFA-t adagolunk. A TFA hozzáadása alatt az elegy hőmérséklete körülbelül 38 °C-ra növekedik.

Az elegyet körülbelül 70 °C-ra melegítjük, és körülbelül 3 órán át ugyanezen a hőmérsékleten tartjuk. Ezt követően a reakcióelegyet forráspontig (körülbelül 115–116 °C) melegítjük, a vizet és a ledesztillálható TFA-t eltávolítjuk. Ezt a hőmérsékletet körülbelül 10 percig fenntartjuk, amikor a kondenzátumból vizes fázis már nem különül el. A TDA hozama körülbelül 90–93%.

##### B) A TFA feleslegének a hatása

Az MDTC és TFA reagáltatását a fenti A)-ban leírtak szerint hajtjuk végre azzal az eltéréssel, hogy a TFA-nak MDTC-hez viszonyított mennyiségét változtatjuk. A TFA minden egyes mennyiségére vonatkozóan meghatározzuk a TDA hozamát. Eredményeinket az alábbi 1. táblázatban összegezzük.

1. táblázat

A TFA feleslegének a hatása a TDA hozamára (2,7 mol toluol/mol MDTC)

| TFA-felesleg, mol% | Tiszta hozam, % | Bisz-melléktermék, % (oldószermentesen) |
|--------------------|-----------------|-----------------------------------------|
| 0                  | 70,4            | 9,8                                     |
| 10                 | 81,5            | 9,4                                     |
| 20                 | 88,2            | 6,2                                     |
| 30                 | 90,2            | 5,5                                     |
| 40                 | 91,0            | 4,3                                     |
| 50                 | 91,1            | 3,8                                     |
| 100                | 92,2            | 1,9                                     |
| 200                | 92,8            | 1,2                                     |

Az 1. táblázat adataiból látható, hogy a TFA moláris feleslegének a növelése a TDA hozamát növeli. A TDA hozamának legnagyobb növekedése akkor figyelhető meg, ha a TFA moláris feleslege 10%-ról körülbelül 100%-ra emelkedik. Ha a TFA moláris feleslegét körülbelül 100%-ról körülbelül 200%-ra emeljük, ez a TDA hozamában csak csekély növekedést eredményez.

##### C) A toluol mint oldószer hatásai

A TDA-t a fenti A)-ban leírtak szerint állítjuk elő azzal az eltéréssel, hogy a toluolnak az MDTC-hez viszonyított mennyiségét változtatjuk. E vizsgálatunkban 2 mol TFA-t 1 mol MDTC-vel reagáltatunk. Eredményeinket az alábbi 2. táblázatban összegezzük.

2. táblázat

A toluol hatása a TDA hozamára (2,0 mol TFA/mol MDTC)

| Toluol, mol/MDTC, mol | A TDA tiszta hozama MDTC-re vonatkoztatva, % |
|-----------------------|----------------------------------------------|
| 2,70                  | 92,2                                         |
| 2,05                  | 89,6                                         |
| 1,35                  | 87,8                                         |
| 0,67                  | 86,2                                         |

A 2. táblázat adatai azt mutatják, hogy a toluol mennyiségének a növekedésével a TDA hozama emelkedik. A TDA hozama lényegében nem javul akkor, ha a toluol mennyiségét 1 mol MDTC-re vonatkoztatva körülbelül 2,7 mol fölé növeljük.

##### D) A vízmennyiség hatásai

A primer reakcióban a víz két főforrásból várható. Egyrészt a reakcióban alkalmazott MDTC körülbelül 10 tömeg%-ig terjedő mennyiségben vizet tartalmazhat. Másodsorban a reakcióelegyhez víz adható a TFA kinyerésének a növelése céljából. Ennek alapján vizsgáltuk víz hatását a TDA hozamára. Vizsgálataink céljára 2,0 mol TFA-t 1 mol MDTC-vel reagáltatunk. Az MDTC 1 móljára vonatkoztatva 2,1 mol toluolt alkalmazunk. Vizsgálataink eredményeit az alábbi 3. táblázatban közöljük.

3. táblázat  
Víz hatása a TDA hozamára

| A hozzáadott víz (g)<br>(0,5 mólos sarzs) | TDA tiszta hozama MDTC-re<br>vonatkoztatva, % |
|-------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| 0                                         | 92,0                                          |
| 10                                        | 91,8                                          |
| 20                                        | 91,9                                          |
| 30                                        | 91,6                                          |
| 35                                        | 89,2                                          |
| 40                                        | 88,7                                          |
| 50                                        | 83,7                                          |

A 3. táblázat adatai azt mutatják, hogy a reakcióelegyben az MDTC 1 móljára vonatkoztatva 60 g-ig terjedő mennyiségű víz jelenléte a TDA tiszta hozamát nem befolyásolja károsan. Ha azonban 1,5 mol TFA-t reagáltatunk 1 mol MDTC-vel, akkor 1 mol MDTC-re vonatkoztatva 30–40 g víz jelenléte a TDA tiszta hozamát észrevehetően csökkenti (lásd a 4. táblázatot.)

4. táblázat  
Víz hatása a TDA hozamára

| A hozzáadott víz (g)<br>(0,5 mólos sarzs) | TDA tiszta hozama MDTC-re<br>vonatkoztatva, % |
|-------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| 0                                         | 91,1                                          |
| 10                                        | 90,6                                          |
| 15                                        | 90,1                                          |
| 20                                        | 89,3                                          |
| 30                                        | 87,5                                          |
| 35                                        | 84,2                                          |
| 40                                        | 83,1                                          |

## 2. példa

A bisz-melléktermék mennyiségének a csökkentése

Az MDTC és a TFA reakciójából származó fő melléktermék a 2,5-bisz(metil-tio)-1,3,4-tiadiazol (a bisz-

melléktermék). Ez a bisz-melléktermék úgy távolítható el, hogy a fázisok elkülönítése után savanyítást végzünk.

A savanyításnak a bisz-melléktermék eltávolítására és a TDA hozamára kifejtett hatásait a következőképpen vizsgáljuk. A TFA és az MDTC reakcióját követően a reakcióelegyet körülbelül 25–30 °C hőmérsékletre hűtjük, és sósavval vagy kénsavval elegyítjük. Ezt követően meghatározzuk a bisz-melléktermék mennyiségét.

A fenti 1. táblázat adatai azt mutatják, hogy a bisz-melléktermék képződése a kezdeti reakcióban alkalmazott TFA moláris feleslegétől függ. A bisz-melléktermék képződése csökken, ha a TFA-nak az MDTC-hez viszonyított moláris feleslegét növeljük. Az alább következő vizsgálatok során a TFA-nak az MDTC-hez viszonyított molarányát 1,5:1-re állítjuk be.

Az alábbi 5. és 6. táblázat eredményei igazolják a hőmérséklet és a keverés hatását a melléktermék eltávolítására a TDA kinyerésével kapcsolatban.

Vizsgálataink azt mutatták, hogy a bisz-melléktermék szelektív eltávolítása céljából a bisz-melléktermék 1 móljára vonatkoztatva 10 mólíig terjedő mennyiségben 70%-os kénsav alkalmazható 25–30 °C hőmérsékleten. Körülbelül 40% TDA-t és 60% toluolt tartalmazó oldat esetében 1 mol bisz-melléktermékre vonatkoztatva 5 mol 70%-os kénsav a bisz-melléktermék mennyiségét körülbelül 0,1%-ra csökkenti (oldószermentes formára vonatkoztatva). Körülbelül 60% TDA-t és 40% toluolt tartalmazó oldat esetében 1 mol bisz-melléktermékre vonatkoztatva 4 mol 70%-os kénsav a bisz-melléktermék mennyiségét körülbelül 0,1%-ra csökkenti (oldószermentes alapon).

Mindkét esetben további 2–3 mol 70%-os kénsav látszott szükségesnek ahhoz, hogy a bisz-melléktermék mennyiségét ki nem mutatható tartományra csökkentsék. Ezek a kísérletek azonban 2–3%-os TDA-veszteségeket eredményeztek. A bisz-melléktermék mennyiségének körülbelül 0,1% alatti értékre csökkentése még a bisz-melléktermék 1 móljára vonatkoztatott 8–10 mol 70%-os kénsav alkalmazásával, 60–70 °C hőmérsékleten is nehéz; ilyen körülmények között a TDA-veszteség 5–8%.

5. táblázat  
I. sorozat

| Hőmérséklet, °C             | Mol 70%-os kénsav<br>(mol „bisz-szulfid”) | Oldószermentes<br>„bisz-szulfid” kénsavas<br>kezelés előtt | Oldószermentes<br>„bisz-szulfid” kénsavas<br>kezelés után | Tiszta<br>TDA %-hozama |
|-----------------------------|-------------------------------------------|------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|------------------------|
| Szobahőmérséklet<br>(25 °C) | 6,0                                       | 2,21%                                                      | 0,17%                                                     | 99,5                   |
| 40 °C                       | 6,0                                       | 2,21%                                                      | 0,22%                                                     | 99,1                   |
| 50 °C                       | 6,5                                       | 2,21%                                                      | 0,24%                                                     | 98,9                   |
| 60 °C                       | 6,5                                       | 2,21%                                                      | 0,31%                                                     | 98,6                   |

## II. sorozat

| Hőmérséklet, °C   | Mol 70%-os kénsav<br>(mol „bisz-szulfid”) | Oldószermentes<br>„bisz-szulfid” kénsavas<br>kezelés előtt | Oldószermentes<br>„bisz-szulfid” kénsavas<br>kezelés után | Tiszta<br>TDA %-hozama |
|-------------------|-------------------------------------------|------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|------------------------|
| 30 °C             | 6,0                                       | 2,16%                                                      | 0,22%                                                     | 99,6                   |
| 50 °C             | 6,0                                       | 2,16%                                                      | 0,29%                                                     | 99,0                   |
| 70 °C             | 6,0                                       | 2,16%                                                      | 0,38%                                                     | 98,3                   |
| Ismétlés 70 °C-on | 6,0                                       | 2,16%                                                      | 0,39%                                                     | 98,4                   |

## 6. táblázat

Bisz-melléktermék eltávolítása TDA/toluol oldatból  
(1 mol eltávolítható bisz-melléktermékre vonatkoztatva 6 mol kénsav)

| Hőmér-<br>séklet | RPM<br>(keve-<br>réskor) | Bisz, %<br>(zérus idő-<br>pontban) | Bisz, %<br>5 perc<br>után | Bisz, %<br>10 perc<br>után | Bisz, %<br>15 perc<br>után | Bisz, %<br>20 perc<br>után | Bisz, %<br>25 perc<br>után | Bisz, %<br>30 perc<br>után | Bisz, %<br>35 perc<br>után | Bisz, %<br>40 perc<br>után |
|------------------|--------------------------|------------------------------------|---------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| 50               | 100                      | 0,543                              | 0,367                     | 0,333                      | 0,265                      | 0,210                      | —                          | 0,134                      | —                          | 0,085                      |
| 50               | 300                      | 0,543                              | 0,103                     | 0,039                      | 0,015                      | 0,017                      | 0,017                      | 0,014                      | 0,025                      | 0,019                      |
| 30               | 300                      | 0,543                              | 0,053                     | 0,017                      | —                          | n. k.                      | —                          | n. k.                      | —                          | n. k.                      |

RPM: percenkénti fordulatszám

Bisz: bisz-melléktermék

—: nem mértük

n. k.: nem kimutatható mennyiség

A fentiek alapján a gyakorlati lehetőség abban áll, hogy a bisz-melléktermék mennyiségét oldószermentes formára számítva 1 mol bisz-melléktermékre vonatkoztatva körülbelül 4–5 mol 70%-os kénsav alkalmazásával, körülbelül 25–30 °C hőmérsékleten körülbelül 0,1%-ra csökkentjük.

Jóllehet a találmányt szemléltetés céljából fentebb részletesen leírtuk, nyilvánvaló, hogy az ilyen részletek csupán ezt a célt szolgálják, és a találmányban a szakterületen jártas szakember számos változtatást végezhet a találmány szellemének és oltalmi körének a túllépése nélkül.

## SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás 2-(metil-tio)-5-(trifluor-metil)-1,3,4-tiadiazol előállítására, *azzal jellemezve*, hogy
  - (a) metil-ditiokarbazinátot foszfor-triklorid távollétében trifluor-ecetsavval reagáltatva 2-(metil-tio)-5-(trifluor-metil)-1,3,4-tiadiazol és 2,5-bisz(metil-tio)-1,3,4-tiadiazol keverékét állítjuk elő; és
  - (b) a reakcióelegy megsavanyításával, majd ezt követő fáziselkülönítéssel a 2,5-bisz(metil-tio)-1,3,4-tiadiazolt szelektíven eltávolítjuk.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az elegyet tömény szervesetlen savval savanyítjuk.

3. A 2. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy tömény szervesetlen savként sósavat, kénsavat vagy salétromsavat alkalmazunk.

4. A 3. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy szervesetlen savként 55 százaléktól 95 százalékgig terjedő koncentrációjú kénsavat alkalmazunk.

5. A 4. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a reakcióelegyhez adott kénsav mennyisége a 2,5-bisz(metil-tio)-1,3,4-tiadiazol 1 móljára vonatkoztatva 2 móltól 10 mólig terjed.

6. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a savanyítást 20 °C-tól 60 °C-ig terjedő hőmérséklet-tartományban végezzük.

7. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a reakciót oldószer jelenlétében végezzük.

8. A 7. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy oldószerként trifluor-ecetsavat alkalmazunk.

9. A 7. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy aprotikus aromás társoldószert alkalmazunk.

10. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a metil-ditiokarbazinátot a trifluor-ecetsavhoz viszonyítva 1:1-től 1:3-ig terjedő molarányban alkalmazzuk.