

2

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

48359

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 01.IX.1962 (P 92 613)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 10. VI. 1964

Kl. 12 o 16

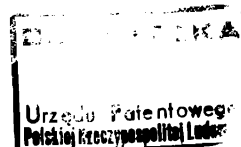
MKP C 07 c 149/00

UKD

Współtwórcy wynalazku: Marek Malawski, Henryk Mogilnicki, Wanda Czerska

Właściciel patentu: Warszawskie Zakłady Fotochemiczne
Przedsiębiorstwo Państwowe, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania N-arylotioacetamidów



1 N-arylotioacetamidy o wzorze ogólnym ArNHCSCH_3 są produktami wyjściowymi do wytwarzania wielu cennych związków heterocyklicznych, jak np. 2-metylobenzotiazolu, 2-metylonaftotiazoli i innych, które z kolei stanowią produkty wyjściowe do wytwarzania środków farmaceutycznych, barwników cyjaninowych, służących do uczulania emulsji fotograficznych i innych.

Znany sposób wytwarzania polega na tym, że na N-aryloacetamidy działa się pięciosiarczkim fosforu, w wyniku czego tlen grupy acetylowej zostaje wymieniony na atom siarki.

Wadą znanego sposobu jest bardzo niska wydajność procesu, wynosząca 30 – 50% teorii oraz to, że otrzymuje się bardzo zanieczyszczony produkt. W reakcji bowiem powstają znaczne ilości smolistych zanieczyszczeń, trudnych do usunięcia z gotowego produktu.

Stwierdzono, że N-arylotioacetamidy można wytwarzać z wydajnością rzędu 90–98% działając na aminy aromatyczne bezpośrednio kwasem dwutiooctowym w środowisku rozpuszczalników organicznych, najkorzystniej w węglowodorach szeregu benzeny, zgodnie z równaniem: $\text{ArNH}_2 + \text{CH}_3\text{—CSSH} \rightarrow \text{ArNHCSCH}_3 + \text{H}_2\text{S}$. Dzięki temu, że powstający w procesie siarkowodor nie pozostaje w środowisku reakcji, nie tworzą się tu praktycznie żadne produkty uboczne. Produkt końcowy wykazuje więc wysoki stopień czystości.

Sposób według wynalazku polega na tym, że

2 do roztworu aminy aromatycznej w rozpuszczalniku organicznym, ogrzanym uprzednio do temperatury około 80°C wprowadza się stopniowo roztwór stechiometrycznie równoważnej ilości kwasu dwutiooctowego w tym samym rozpuszczalniku. Z chwilą, gdy burzliwa reakcja, połączona z wydzielaniem się H_2S przebiegnie do końca, mieszaninę ogrzewa się w temperaturze wrzenia tak długo, aż przestanie wydzielać się siarkowodor. Mieszaninę po reakcji oziębia się w wyniku czego z roztworu wykrystalizowuje produkt, który odsacza się i suszy.

Sposób według wynalazku jest szczególnie przydatny w przypadkach kiedy produktami wyjściowymi do syntezy N-arylotioacetamidów są trudno dostępne i drogie aminy aromatyczne.

Przykład. Do kolby, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, umieszczonej na łaźni wodnej wlewa się 9,3 części wagowych aniliny (0,1 mola), rozpuszczonej w 20 częściach wagowych benzenu. Następnie po ogrzaniu roztworu do temperatury około 80°C wprowadza się 9,2 części wagowe świeżo przygotowanego kwasu dwutiooctowego (0,1 mola), rozpuszczonego w 20 częściach wagowych benzenu. Przebiega gwałtowna reakcja egzotermiczna, połączona z wydzielaniem się siarkowodoru. Po zakończeniu burzliwej reakcji mieszaninę reakcyjną ogrzewa się w temperaturze wrzenia pod chłodnicą zwrotną do chwili, aż z kolby przestanie wydzielać się siarkowodor (1 – 2 go-

dzin). Po schłodzeniu zawartości kolby produkt wykryszalizowuje z roztworu. Odsącza się go i suszy w eksykatorze próżniowym. Otrzymuje się około 14,7 części wagowych tioacetanilidu o temperaturze topnienia 76°C. (97%).

W analogiczny sposób wytwarza się N-arylotioacetamidy z innych amin, jak np. z p-toluidyny, p-anizydyny, p-nitroaniliny, betanaftyloaminy itp.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania N-arylotioacetamidów, znamienny tym, że na aminy aromatyczne działa się w podwyższonej temperaturze kwasem dwutiooctowym w środowisku rozpuszczalników organicznych, najkorzystniej w węglowodorach aromatycznych szeregu benzenu.