

ROMÂNIA
OFICIUL DE STAT
PENTRU
INVENȚII ȘI MĂRCI

BREVET DE INVENȚIE ⁽¹⁹⁾ RO ⁽¹¹⁾ 101271

⁽¹²⁾ **DESCRIEREA INVENȚIEI**

(21) Cerere de brevet nr: **133566**

(22) Data înregistrării: **18.05.1988**

(61) Complementară la invenția
brevet nr:

(45) Data publicării: **28.06.2002**

(86) Cerere internațională(PCT)
nr.: data:

(87) Publicarea cererii internaționale
nr.: data:

(89)

(51) Int.Cl.7: **C 07 C 149/00**

(30) Prioritate:

(32) Data:

(33) Țara:

(31) Certificat nr.

(71) Solicitant: **MINISTERUL APĂRĂRII NAȚIONALE - U.M. 02581, BUCUREȘTI, RO**

(73) Titular: **MINISTERUL APĂRĂRII NAȚIONALE, BUCUREȘTI, RO**

(72) Inventator: **BOBEȘ-TUREAC C. GHEORGHE, BUCUREȘTI, RO; CIOBANU B. OCTAVIAN, BUCUREȘTI, RO; OANĂ N. IOAN, BUCUREȘTI, RO; ROMAN I. IOAN, BUCUREȘTI, RO**

⁽⁵⁴⁾ **PROCEDEU DE PREPARARE A 2-(DIALCHILAMINO)-ETIL-MERCAPTANILOR DIN AMINOALCOOLII CORESPUNZĂTORI**

(57) **Rezumat:** Invenția de față se referă la un procedeu pentru prepararea 2-(dialchil-amino)-etil-mercaptanilor din aminoalcooli corespunzători, cu randamente superioare,

în două etape, prin transformarea amino-alcoolilor corespunzători în săruri de izoturoniu și hidroliza bazică a acestora.

⁽¹⁹⁾ **RO** ⁽¹¹⁾ **101271**

Invenția se referă la un procedeu nou pentru prepararea 2-(dialchilamino)-etil-mercaptanilor din aminoalcoolii corespunzători, prin transformarea lor în săruri de izotiuroniu și hidroliza bazică a acestora.

2-(dialchilamino)-etil-mercaptanii constituie intermediari pentru sinteza unor medicamente, pesticide, materiale radio-protectoare și materiale foto.

Procedeele cunoscute pentru prepararea 2-(dialchilamino)-etil-mercaptanilor din aminoalcoolii corespunzători cuprind trei faze principale, și anume transformarea aminoalcoolilor în derivați halogenați, obținerea sărurilor de izotiuroniu și hidroliza bazică a acestora, cât și o serie de operații auxiliare ca separări, extracții cu solvent, uscări, concentrări. Din această cauză, timpul necesar parcurgerii tuturor fazelor și operațiilor este foarte mare (numai timpul total de reacție depășește 15 h), randamentul total față de aminoalcool este, în general, sub 60 %, iar consumurile de materii prime, auxiliare și energie este foarte ridicat (**CA 51/1957; 15452 d, US 3025325, 3213091**).

Scopul invenției este de a crește randamentul, de a reduce consumurile de materii prime, auxiliare și energie.

Procedeu conform invenției se desfășoară în două etape: prima etapă în care se obțin clorhidratul clorurii de 2-(dialchilamino)-etil-izotiuroniu prin adăugarea timp de 1...1,5 h la 1,2 moli clorură de tionil a 1 mol 2-dialchilamino-etanol la 20...35°C, urmată de încălzire la 40...50°C, timp de 2...2,5 h, diluare cu 350 ml alcool etilic absolut și aducere la pH 3...4 cu dietilamină și adăugarea a 1 mol tiouree, iar după 30 min de reflux, răcire și filtrarea precipitatului de clorhidrat al clorurii de 2-(dialchilamino)-etil-izotiuroniu obținut cu randamente de peste 95 % și care, în etapa a doua, de hidrolizează sub formă de soluție apoasă 50...53 %, timp de 15...20 min la

70...80°C, cu o soluție 45...50 % de hidroxid de sodiu la un raport molar sare de izotiuroniu : hidroxid de sodiu 1:2, stratul organic rezultat fiind separat și distilat la presiune redusă, obținându-se 2-(dialchilamino)etil-mercaptani cu randamente de peste 87%.

Se dă, în continuare, un exemplu de realizare a invenției.

a) Obținerea clorhidratului clorurii de 2-(dialchilamino)etil-izotiuroniu

La 50 g (0,41 moli) clorură de tionil se adaugă în decurs de 1...1,5 ore, 50 g (0,34 moli) 2-diizopropilamino-etanol, menținând temperatura între 20 și 35°C. După terminarea adăugării, amestecul de reacție se încălzește la 40...50°C timp de 2...2,5 h, apoi, se diluează cu 120 ml alcool etilic absolut și se aduce la pH=3...4, prin adăugarea a 10...12 g dietilamină.

La soluția obținută se adaugă 27 g (0,34 moli) tiouree și amestecul de reacție se încălzește la reflux. După 5...10 min de încălzire la reflux, are loc precipitarea bruscă a clorhidratului clorurii de 2-(diizopropilamino)-etil-izotiuroniu, însoțită de degajarea masivă de bioxid de sulf și de creșterea considerabilă a refluxului. Amestecul de reacție se menține la reflux încă 20 min, apoi, se răcește la 20...25°C și se filtrează. Se obțin 93...95 g diclorură de 2-(diizopropilamino)-etil-izotiuroniu de puritate peste 97 % (randament 97...98%) sub forma unor cristale albe, cu $P_t = 223...225^\circ\text{C}$.

Similar s-au obținut diclorura de 2-(dimetilamino)-etil-izotiuroniu și, respectiv, 2-(dietilamino)-etil-izotiuroniu.

b) Obținerea 2-(dialchilamino)-etil-mercaptanilor

200 g clorhidrat de 2-(diizopropilamino)-etil-izotiuroniu clorură se dizolvă în 180 g apă și se încălzește soluția la 75...80°C. Se adaugă, în decurs de 10 min, sub agitare puternică, 114...115 g soluție hidroxid de sodiu 50% și se

menține la aceeași temperatură, sub agitare, încă 10...15 min. Se separă stratul organic superior la 70°C și apoi se fracționează pe o coloană eficientă la presiune redusă, sub atmosferă inertă. Se obțin 97...99 g 2-(diizopropilamino)-etil-mercaptan, de puritate 98,5...99 % (randament 88...89 %) cu $T_f = 81...82^\circ\text{C}/14...15 \text{ mm col.Hg}$.

Similar s-au obținut 2-(dimetilamino)-etil-mercaptanul și respectiv 2-(dietilamino)-etil-mercaptanul.

Invenția prezintă următoarele avantaje:

- elimină faza de obținere a derivaților halogenați și, implicit, operațiile de izolare și purificare a acestora;

- elimină operațiile de extracție cu solvent, uscare și concentrare, la faza de hidroliză a sărurilor de izotiuroniu;

- asigură scurtarea timpului de reacție cu peste 50 %, reducerea considerabilă a consumului de energie și de materiale auxiliare;

- asigură o creștere a randamentului global cu peste 15 %.

Revendicare

Procedeu pentru prepararea 2-(dialchilamino)-etil-mercaptanilor din aminoalcoolii corespunzători, **caracterizat prin aceea că** se desfășoară în două etape, prima etapă în care se obține clorhidratul clorurii de 2-(dialchilamino)-etil-izotiuroniu prin adăugarea timp de 1...1,5 h la 1,2 moli clorură de tionil a 1 mol 2-dialchilamino etanol la 20...35°C, urmată de încălzire la 40...50°C timp de 2...2,5 h, diluare cu 350 ml alcool etilic absolut, aducere al pH 3...4 cu dietilamină și adăugarea a 1 mol tiouree, iar după 30 min de reflux, răcire și filtrare a precipitatului de clorhidrat al clorurii de 2-(dialchilamino)-etil-izotiuroniu obținut cu randament de peste 95 % și care, în etapa a doua, se hidrolizează sub formă de soluție apoasă 50...53 %, timp de 15...20 min, la 70...80°C, cu o soluție 45...50 % de hidroxid de sodiu la un raport molar sare de izotiuroniu : hidroxid de sodiu de 1:2, stratul organic rezultat fiind separat și distilat la presiune redusă, obținându-se 2-(dialchilamino)-etil-mercaptani cu randamente de peste 87 %.

(56) Referințe bibliografice:

CA 51/1957:15452 d,
Brevete US nr.3025325, 3213091.

Președintele comisiei de invenții: **ing. Alexandra Voicu**

Examinator: **chim. Mariela Hăulică**

