



(19) Országkód

HU



**MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG**

**MAGYAR
SZABADALMI
HIVATAL**

SZABADALMI LEÍRÁS

(21) A bejelentés ügyszáma: P 95 02441

(22) A bejelentés napja: 1995. 08. 18.

(30) Elsőbbségi adatok:

94/10145 1994. 08. 19. FR

(40) A közzététel napja: 1997. 05. 28.

(45) A megadás meghirdetésének a dátuma a Szabadalmi
Közlönyben: 1999. 04. 28.

(11) Lajstromszám:

216 056 B

(51) Int. Cl.⁶

C 07 C 321/04

(72) Feltalálók:

Labat, Yves, Pau (FR)

Muller, Jean-Pierre, Pau (FR)

(73) Szabadalmaz:

ELF ATOCHEM, Puteaux (FR)

(74) Képviselő:

DANUBIA Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft.,
Budapest

(54)

Eljárás merkaptó-karbonsav-észterek előállítására

KIVONAT

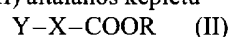
A találmány



általános képletű észterek előállítására vonatkozik, ahol
X jelentése 1–4 szénatomos egyenes vagy elágazó
szénláncú alkilcsoport, és

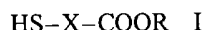
R jelentése 1–18 szénatomos egyenes vagy elágazó
szénláncú alkilcsoport,

egy megfelelő (II) általános képletű



halogén-karbonsav-észter és egy hidrogén-szulfid reak-
ciójával. Az eljárást vízmentes vagy lényegében víz-
mentes alkoholos közegben, legalább 10 bar hidrogén-
szulfid nyomással végzik.

A találmány tárgya eljárás merkaptó-karbonsav-észterek előállítására, közelebbről eljárás I általános képletű



észterek, ahol

X jelentése 1–4 szénatomos egyenes vagy elágazó szénláncú alkilcsoport, és

R jelentése 1–18 szénatomos egyenes vagy elágazó szénláncú alkilcsoport.

R előnyösen 1–12 szénatomos alkilcsoportot jelent.

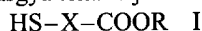
Ezeket az észtereket az iparban intermedierek vegyületeként használják, például poli(vinil-klorid) hőstabilizátoraként használt ónszármazékok előállítására, valamint a rövid szénláncú alkoholok (például R jelentése metilcsoport) észtereinek esetében a vegyületeket növényvédő szerként használt heterociklusos (tiofén- vagy tiazol-) származékok előállítására.

Az I általános képletű észterek előállításának legfontosabb lehetősége egy ROH általános képletű alkohol észteresítése egy HS-X-COOH általános képletű savval, amely utóbbit valamely hidrogén-szulfid és a megfelelő klór- vagy bróm-karbonsav reakciójával állítjuk elő. Habár ez az eljárás kiváló összkitermeléssel végezhető, az a hátránya, hogy jelentős mennyiségű vízes sótartalmú hulladék keletkezik.

Ismert, hogy a merkaptó-karbonsav-észterek előállíthatók egy alkálifém-hidrogén-szulfid és egy halogén-karbonsav-észter reakciójával is. Ezt az eljárást alkalmazták például R. M. Acheson és munkatársai (lásd J. Chem. Soc. 1961, 650–660., különösen a 656. oldalt) a metil- α -merkaptó- α -metil-propionát előállítására, amelyet úgy végeztek, hogy nátrium-hidrogén-szulfidot reagáltattak metil- α -bróm-metil-propionáttal vízmentes metanolban. A kitermelés nagyon alacsony volt, körülbelül 36%. Megemlíthetjük még a japán 48–86818, 63–10755. és 2–304061. számon közzétett szabadalmi leírásokat, amelyek valamennyien víz jelenlétében végzett eljárást ismertetnek vagy vízes-alkoholos közegben (lásd JP–48–86818 és 63–10755) vagy vízes toluolos közegben fázisátvivő szer jelenlétében (lásd JP–2–304061).

A találmány azon a felismerésen alapul, hogy a reakcióelegyben jelentős mennyiségű víz (a hidrogén-szulfid *in situ* képződéséből adott esetben keletkező vízen kívül) a reakció szelektivitását károsan befolyásolja, és hogy a szelektivitás növelhető ezenkívül, ha nagy hidrogén-szulfid nyomáson végezzük a reakciót.

A találmány tárgya tehát eljárás I általános képletű



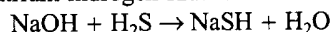
észterek előállítására, ammónium-hidrogén-szulfid vagy alkálifém-hidrogén-szulfid vagy alkáliföldfém-hidrogén-szulfid és a megfelelő II általános képletű



halogén-karbonsav-észter – ahol R és X jelentése a fenti, Y jelentése klór- vagy brómatom – reagáltatásával, *azzal jellemezve*, hogy a reakciót vízmentes vagy lényegében vízmentes alkoholos közegben, és legalább 10 bar hidrogén-szulfid nyomáson végezzük.

A „lényegében vízmentes” kifejezésen itt azt értjük, hogy a reakcióelegy nem tartalmaz más vizet, mint amely

esetleg az *in situ* hidrogén-szulfid képződésből keletkezik. Például a nátrium-hidrogén-szulfid keletkezése során:

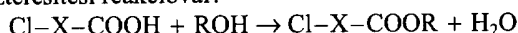


Alkoholként használhatunk 1–4 szénatomos alkoholt, előnyös az izopropanol, különösen előnyös a metanol.

A reakciót végezhetjük 0–80 °C közötti hőmérsékleten, előnyös a 10–60 °C közötti hőmérséklet-tartomány.

A hidrogén-szulfid nyomása elérheti a 30 bart is, előnyös azonban 10 és 20 bar közötti nyomástartomány.

Habár a találmány szerinti eljárás alkalmazható bróm-karbonsav-észterekre is, előnyösen klór-karbonsav-észterekből indulunk ki, amelyeket kiváló hozammal (körülbelül 96%) állíthatunk elő a következő észteresítési reakcióval:



Az alkalmazott II általános képletű észter minőségének függvényében a kezdeti koncentrációja a reakcióelegyben 1–5 mol/l alkohol.

Hidrogén-szulfidként használhatunk alkálifém-hidrogén-szulfidot vagy alkáliföldfém-hidrogén-szulfidot, például NaSH-t, KSH-t vagy Ca(SH)₂-t, előnyösen azonban ammónium-hidrogén-szulfidot alkalmazunk, amelyet *in situ* tudunk előállítani vízképződés nélkül.

A hidrogén-szulfid/II általános képletű észter molaránya általában 1 és 2 közötti, a II általános képletű észter teljes átalakulásához előnyösen 1,1 és 1,5 közötti. Amikor kétfunkciós hidrogén-szulfidot alkalmazunk, például Ca(SH)₂-t, akkor az arányra megadott értékeket természetesen kettővel el kell osztani.

A találmány szerinti eljárást végezhetjük folyamatosan vagy szakaszosan. A merkaptó-karbonsav-észterek szokásos előállítási eljárásához képest, amelyet úgy végeznek, hogy egy ROH általános képletű alkoholt egy HS-X-COOH általános képletű savval észteresítenek, a találmány szerinti eljárás előnye egyrészt, hogy körülbelül kétszer kevesebb ammóniumsó vagy alkálifém- vagy alkáliföldfémsó képződik melléktermékként, másrészt, hogy lényegesen kevesebb a vízes sótartalmú hulladékok mennyisége. Tulajdonképpen miután a reakcióelegyben a feleslegben lévő hidrogén-szulfidot savval, előnyösen sósavval vagy kénsavval semlegesítjük, a csapadék formájában kivált sokat egyszerűen elválaszthatjuk szűrővel az alkohol lepárlása előtt vagy azután.

A következőkben a találmányt példákkal illusztráljuk, de nem kívánjuk azokra korlátozni. A példákban megjelölt százalékok tömeg%-ot jelentenek, a H₂S nyomást barban adjuk meg.

1. példa

Rozsdamentes acélból készült autoklávba 151 g 9,1%-os metanolos ammóniaoldatot (vagyis 0,808 mol NH₃-at) helyezünk, majd 12 bar nyomásig hidrogén-szulfidot vezetünk be. Ezután 40 perc alatt szivattyú segítségével 10±2 °C hőmérsékletet tartva 120 g (0,57 mol) (2-etil-hexil)-klór-acetátot adagolunk. A reagenseket egy órán keresztül keverjük, majd az autoklávból a nyomást leengedjük.

A metanolos oldat elemzése azt mutatja, hogy a 49,3% (2-etil-hexil)-tioglikolátot és 1,2% (2-etil-hexil)-

tiodiglikolátot tartalmaz, vagyis a kitermelés (2-etil-hexil)-tioglikolátból 97,4%.

A metanolos oldatot sósavval semlegesítjük, majd vákuumban melegítjük a metanol lepárlására, ezután le-szűrjük a csapadék formájú ammónium-klorid elválasztása érdekében, és a szűrletet desztilláljuk. Így >99%-os tisztaságú visszamaradó savasságtól mentes 2-etil-hexil-tioglikolátot kapunk.

2. példa

Az 1. példában ismertetett reaktorba 350 g 8,5%-os metanolos nátrium-hidrogén-szulfid oldatot (vagyis 0,53 mol NaSH-t) adagolunk, majd a nyomást hidrogén-szulfid bevezetéssel 10 barig növeljük.

A hőmérsékletet 10 °C-on tartva ezután 39 g (0,36 mol) metil-klór-acetátot adagolunk.

A reakció után a nyomást légköri nyomásig csökkentjük, és így egy következő összetételű metanolos oldatot kapunk:

8,7% metil-tioglikolát,
0,96% metil-tiodiglikolát,
<0,01% metil-klór-acetát,
ami 89%-os metil-tioglikolát hozamnak felel meg.
25 °C-on mért refraktív indexe 1,53740.

3–9. példa

Az 1. és 2. példában leírt eljárással hét kísérletet végzünk (2-etil-hexil)-tioglikolát előállítására úgy, hogy változtatjuk a H₂S nyomást, a hőmérsékletet és/vagy a hidrogén-szulfid/(2-etil-hexil)-klór-acetát molarányt.

A 3. és 4. példában, amelyet összehasonlításként mutatunk be, a metanolt teljesen (3. példa) vagy félig (4. példa) vízzel helyettesítjük.

A műveleti körülményeket és a kapott eredményeket az 1. táblázatban foglaljuk össze. A táblázatban R jelentése –CH₂COOC₈H₁₇ csoport.

1. táblázat

Példa	Hidrogén-szulfid	H ₂ S nyomás (bar)	Hőmérséklet (°C)	Hidrogén-szulfid/RCl molarány	RCl konverzió %-ban	Hozam %-ban			
						RSH	R–S–R	R–SS–R	ROH
3(a) összehasonlító	NH ₄ SH	1	40	1,5	39,5	14,3	15,4	9,1	0,7
4(b) összehasonlító	NH ₄ SH	15	25–35	1,1	99,99	80	10	5 (c)	5
5.	NH ₄ SH	12	40	1,1	100	91	8,4	0	0,6
6.	NH ₄ SH	13	18	1,1	100	94	5,6	0	0,4
7. összehasonlító	NH ₄ SH	8	18	1,1	100	86	13,6	0	0,4
8. összehasonlító	NaSH	1	40	2	100	42	50,1	6,8	1,1
9.	NaSH	10	10	1,1	100	93	6,2	0	0,8

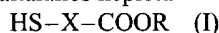
(a) a kísérletet vízben végezzük

(b) a kísérletet víz és metanol 50/50 térfogatarányú elegyében végezzük.

(c) Y kevés tioglikolsavat és metil-tioglikolátot tartalmaz.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás (I) általános képletű



merkaptó-karbonsav-észter előállítására, ahol

X jelentése 1–4 szénatomos egyenes vagy elágazó szénláncú alkilcsoport, és

R jelentése 1–18 szénatomos egyenes vagy elágazó szénláncú alkilcsoport,

ammónium-hidrogén-szulfid vagy alkálifém-hidrogén-szulfid vagy alkáliföldfém-hidrogén-szulfid és a megfelelő (II) általános képletű



halogén-karbonsav-észter – ahol R és X jelentése a fenti, Y jelentése klór- vagy brómatom-reagáltatásával, azzal jellemezve, hogy a reakciót vízmentes vagy lényegében vízmentes alkoholos közegben, és legalább 10 bar hidrogén-szulfid nyomáson végezzük.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy alkoholként metanolt vagy izopropanolt alkalmazunk.

3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a hidrogén-szulfid nyomása 10 és 20 bar közötti.

4. Az 1–3. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy 0 és 80 °C közötti hőmérsékleten, előnyösen 10 és 60 °C között végezzük a reakciót.

5. Az 1–4. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a (II) általános képletű észter kezdeti koncentrációja a reakcióelegyben 1 és 5 mol közötti / 1 l alkohol.

6. Az 1–5. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a hidrogén-szulfid / (II) általános képletű észter molarány 1 és 2 közötti, előnyösen 1,1 és 1,5 közötti.

7. Az 1–6. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy ammónium-hidrogén-szulfidot alkalmazunk.