

Warszawa, dnia 30 listopada 1950 r.



A01 m 9/02

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 33920

Inż. Tadeusz I. Rabek
(Bytom, Polska)

Kl. ~~45 1, 37~~ 01

45 l 9/02

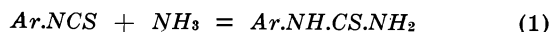
Sposób otrzymywania jednopodstawionych aromatycznych pochodnych tiomocznika, nadających się jako trutki przeciwko szkodnikom zwierzęcym

Zgłoszono 11 stycznia 1947 r.

Udzielono 30 listopada 1949 r.

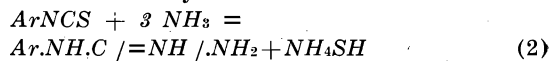
Jednopodstawione aromatyczne pochodne tiomocznika typu $Ar.NH.CS.NH_2$ w ostatnich czasach nabrały znaczenia technicznego jako znakomite selektywnie działające trucizny przeciwko zwierzęcym szkodnikom, całkowicie nie trujące dla ludzi. Znane dotychczas metody otrzymywania tych związków były niedoskonałe ze względu na trudności w uzyskiwaniu produktów wyjściowych oraz z powodu małych wydajności gotowego preparatu, który otrzymywano przy tym w stanie silnie zanieczyszczonym wskutek całego szeregu procesów ubocznych przebiegających jednocześnie z reakcją główną.

Znana jest reakcja prowadząca do powstawania jednopodstawionych pochodnych tiomocznika i polegająca na przyłączeniu amoniaku do odpowiedniej pochodnej izotiocyanowej:

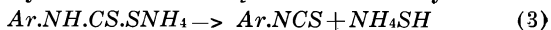


jednak przebiega ona z małą naogół wydajnością i produkt jest silnie zanieczyszczony powstającą

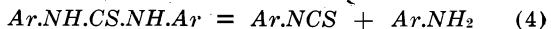
jednocześnie pochodną guanidyny, nawet przy stosunkowo małym nadmiarze NH_3 :



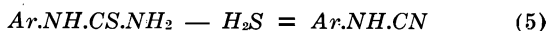
Również związki izotiocyanowe otrzymywano dotychczas w sposób skomplikowany i dający małe wydajności wskutek reakcji ubocznych — z aromatycznych izotiokarbaminianów amonowych działaniem związków Pb lub innych:



lub też przez ogrzewanie z kwasami dwupodstawionych aromatycznych pochodnych tiomocznika:



Jednocześnie z reakcją (3), przebiega reakcja (1), i dalszy proces odszczepienia H_2S od utworzonego tiomocznika:



dając jednopodstawioną aromatyczną pochodną cyjanamidu.

W rezultacie trudnego do uregulowania przebiegu jednocześnie zachodzących czterech reakcji

(1), (2), (3) i (5) ostateczny produkt składa się z co najmniej czterech związków:

$Ar.NH.CS.NH_2$: tiomocznik, $Ar.NCS$: izotiocjanian, $Ar.NHC \equiv NH.NH_2$: guanidyna, $Ar.NH.CN$: cyjanamid.

tworząc mieszaninę o zmiennym i nieokreślonym składzie, bardzo trudną do rozdzielania wskutek zbliżonych właściwości fizycznych poszczególnych związków, w której czynny pod względem toksycznym dla szkodników zwierzęcych składnik (aromatyczna pochodna tiomocznika) znajduje się naogół w niewielkim stężeniu. Stąd też koszty i trudności związane z produkcją czystej pochodnej tiomocznika są bardzo duże, gdyż z mieszaniny należy wyodrębnić ten związek, albowiem stwierdzono, że pozostałe składniki mieszaniny w dużym stopniu przeszkadzają w stosowaniu preparatu jako trutki przeciwko szkodnikom.

Stwierdzono, że przez prowadzenie reakcji w określonych warunkach stężenia jonów wodorowych, wobec specjalnie działających soli metali odsiarkowujących kwasu karbaminowego, i przy określonej temperaturze można bezpośrednio otrzymać w środowisku amoniakalnym z jednopodstawionych aromatycznych pochodnych kwasów izotio karbaminowych użytych w postaci soli amonowych lub soli metali alkalicznych, pochodne tiomocznika z wydajnością bliską teoretycznej i bez domieszki wspomnianych wyżej niepożądanych zanieczyszczeń, tak że otrzymany produkt reakcji może być bezpośrednio stosowany jako preparat do tępienia szkodników zwierzęcych i nie wymaga dalszego oczyszczania. Reakcja przebiega zasadniczo według równania: $Ar.NH.CS.SNH_4 - H_2S = Ar.NH.CS.NH_2$ (6)

Przykład. Aromatyczny izotio karbaminian amonowy, otrzymany ściśle z 1 mola aminy aromatycznej, 1 mola dwusiarczku węgla i 1 mola amoniaku, traktuje się ściśle 1 molem karbaminianu cynku w roztworze, którego stężenie jonów wodorowych pH leży w granicach od 7 do 11 przy temperaturze powyżej $50^\circ C$, w czasie powyżej $2\frac{1}{2}$ godziny. Otrzymuje się z wydajnością bliską teoretycznej (powyżej 97%) mieszaninę 1 mola aromatycznej pochodnej tiomocznika i 1 mola ZnS , którą po przefiltrowaniu i wysuszeniu można bezpośrednio stosować jako trutkę przeciwko szkodnikom zwierzęcym bez potrzeby rozdzielania na składniki. W razie potrzeby utrzymania do innych celów pochodnej tiomocznika, w stanie czystym można z suchej mieszaniny poreakcyjnej wyekstrahować ją odpowiednim rozpuszczalnikiem lub też, działając rozcieńczonym odpowiednim kwasem, rozpuścić ZnS pozostawiając niezmienny tiomocznik.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania jednopodstawionych aromatycznych pochodnych tiomocznika, nadających się jako trutki przeciwko szkodnikom zwierzęcym, znamienny tym, że sole amonowe lub sole metali alkalicznych, jednopodstawionych aromatycznych pochodnych kwasu izotio karbaminowego traktuje się, w środowisku amoniakalnym w czasie powyżej $2\frac{1}{2}$ godzin przy temperaturze powyżej $50^\circ C$ oraz przy pH środowiska w granicach od 7 do 11, stechiometryczną ilością soli Zn , Cd , Hg , Cu , Fe , Mn , Mg , Ca , Ba , Sr , As , Sb lub Sn kwasu karbaminowego lub mieszaniną tych soli.

Inż. Tadeusz I. Rabek