



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

216 774

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 03 06 81
(21) PV 4104-81

(51) Int. Cl.³

C 07 C 149/24

(40) Zveřejněno 29 01 82
(45) Vydáno 01 10 84

(75)
Autor vynálezu JERÁBEK OLDŘICH ing., JIRÁSEK STANISLAV ing., KROUPA JIŘÍ dipl.tech.,
ÚSTÍ NAD LABEM

(54) Způsob přípravy aminothioliů

Předmětem vynálezu je způsob přípravy aminothioliů se sekundárním nebo terciálním dusíkem.

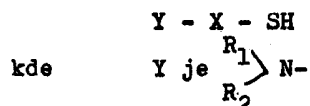
Úkolem bylo nalézt způsob přípravy aminothioliů, kde není nutno používat jako výchozích surovin silně toxické látky a konečný produkt je dosažitelný ve vysoké čistotě.

Účelu bylo dosaženo nalezením způsobu přípravy aminothioliů se sekundárním nebo terciálním dusíkem, vycházejícího z aminohalogenderivátů, které se převážejí na odpovídající aminothioly reakcí s kyselým sirníkem alkalického kovu nebo s thiomocovinou s následným rozkladem S-alkylizothiouroniové soli.

Předmětem vynálezu je způsob přípravy aminothioliů se sekundárním nebo terciálním dusíkem.

Současné používané způsoby přípravy aminothioliů, zejména obsahujících primární amínoskupinu jsou vzhledem k použití silně toxických iminů velmi aparaturně náročné a vyžadují přísná bezpečnostní opatření k zajištění bezpečnosti obsluhy. Jiné způsoby popisující přípravu aminothioliů s kvarterním dusíkem jsou sice jednodušší a bezpečnější, ale poskytují produkt v menším výtěžku a znečištěný těžko oddělitelnými balastickými látkami. V tomto případě připravené aminothioly nejsou vhodné například pro katalitickou aplikaci, kdy je vyžadována vysoká čistota produktu.

Nyní bylo nalezeno, že aminothioly obsahující sekundární nebo terciální dusík obecného vzorce



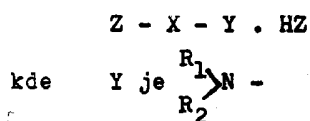
příčemž R_1 je H, alkyl C_1 až C_{10} , $-(\text{CH}_2)_n - \text{SH}$

R_2 je alkyl C_1 až C_{10} , $-(\text{CH}_2)_n - \text{SH}$

n je 2 až 10

a X je alkylen C_2 až C_{10}

jsou dle vynálezu připravitelné ze sloučenin obecného vzorce



příčemž R_1 je H, alkyl C_1 až C_{10} , $-(\text{CH}_2)_n - \text{Z}$

R_2 je alkyl C_1 až C_{10} , $-(\text{CH}_2)_n - \text{Z}$

n je 2 až 10

a X je alkylen C_2 až C_{10}

Z je Cl, Br, J

reakcí s kyselým sirníkem alkalického kovu nebo s thiomocovinou v molárním poměru 1 ku 1 až 1,2 s následným rozkladem vzniklé S-alkyl isothiuroniové soli alkalicky reagující látkou v minimálním množství 200 % teorie, staženo na obsah halogenidových aniontů v molekule, za teploty 283 až 353 K, nečež se získaný produkt po uvolnění volné báze aminothioliu izoluje destilací nebo extrakcí do organických rozpouštědel.

Způsob přípravy aminothioliu dle vynálezu má několik výhod. Při jejich přípravě se nepoužívá silně toxických výchozích surovin, a proto lze syntézu uskutečňovat bez zvláštních bezpečnostních opatření a na běžných aparaturách.

Další výhodou spočívá ve vysokých výtěžcích, které umožňují dobře zužitkovat výchozí suroviny

Podstatnou výhodou je, že připravené aminothioly získáme ve vysoké čistotě, která umožňuje jejich aplikaci v katalýze. Je to dáno buď jejich vyšší těkavostí nebo příznivými mezifázovými rozdělovacími koeficienty, umožňujícími je z konečné reakční směsi velmi účinně a selektivně vyizolovat extrakcí. Tyto výhodné vlastnosti jsou dány přítomností sekundárního nebo terciálního dusíku v molekule, neboť obdobné sloučeniny obsahující dusík primární nebo kvarterní lze izolovat mnohem nesnadněji a v menších výtěžcích a kvalitě.

Při přípravě aminothioliu dle vynálezu se obvykle vychází ze snadněji obvyklých aminohydroxi-derivátů, které se převádějí ve formě jejich soli, např. s HCl nebo HBr pomocí halogenačních činidel jako je SOCl_2 , PCl_3 v prostředí chlorovaných uhlovodíků CCl_4 , 1,2 dichlorethan, perchloretylen na sůl odpovídajícího aminohalogenderivátu. Ta se pak podrobí působení sírníku alkalického kovu nebo thiomocoviny ve vodném nebo alkoholickém prostředí. Vzniklá S-alkylisothiouroniová sůl se pak rozloží přebytkem alkalicky regulující látky, což mohou být vodné nebo alkoholické roztoky hydroxidů alkalických kovů. Tímto způsobem vzniklý aminothiolát se pak uvolní okyselením např. HCl, H_3PO_4 , NaH_2PO_4 , CO_2 nebo kyselinou octovou na volný aminothiol, který bude-li snadno těkavý izolujeme destilací nebo jinak extrakcí do organických rozpouštědel jako jsou etery, estery karboxylových kyselin, nebo aromáty. Použijeme-li pro přípravu aminothioliu kyselého sírníku alkalického kovu, uvolníme z konečné reakční směsi volný aminothiol příslušným množstvím alkálie a izolujeme jej výše uvedenými způsoby.

Příklad 1

89 g dimethylaminoetanolu se rozpustí ve 350 g 1,2 dichlorethanu a plynným HCl se nasytí do kyselé reakce. Ke směsi se pak během jedné hodiny při teplotě 293 K přikape za míchání 60 g SOCl_2 . Pak se směs vyhřeje k varu pod zpětným chladičem a během dvou hodin se přikape rovnoměrně dalších 65 g SOCl_2 . Během dalších šesti hodin varu se vyloučí krystalky dimethylaminoethylchlorid hydrochloridu, které se po ochlazení odfiltrují. Výtěžek činí 99,1 % teorie. Získaný produkt rozpustíme ve 150 ml izopropanolu s 8 g thiomocoviny a směs se vaří pod zpětným chladičem. Po vyloučení prvních krystalků se pak během pěti hodin oddestiluje 100 ml izopropanolu. Krystalický produkt se odfiltruje, promyje izopropanolem a usuší. Výtěžek činí 86,2 % teorie. 11 g takto získaného produktu (50 mmolů) se rozpustí v 50 ml vody, přidá se 100 ml 2N NaOH (200 % teorie) a ponechá se stát při 293 K jednu hodinu. Pak přidáme 57 g 12% roztoku $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, směs se zahřeje k varu a oddestiluje se asi 100 ml destilátu. Ten se jímá v předloze, kde je předloženo 45 ml 1N HCl. Získaný roztok dimethylaminoethanthiol hydrochloridu obsahuje 45,6 mmolů produktu, což je 91,6 % teorie.

Příklad 2

149 g trietanolaminu se rozpustí v 500 g perchloretylenu a sytí se plynným HCl do kyselé reakce. Pak se během jedné hodiny přikape 180 g SOCl_2 za míchání a po vyhřátí směsi k varu se přidá rovnoměrně během dvou hodin dalších 200 g SOCl_2 . Směs se pak udržuje pět hodin na 373 K. Po ochlazení na 283 K se vyloučené krystalky odfiltrují a usuší. Výtěžek je 83,5 % teorie. 24,1 g tohoto produktu se rozpustí společně s 24 g thiomocoviny v 600 ml izopropanolu a udržuje se za varu pod zpětným chladičem pět hodin. Vyloučená pevná S-alkylisothiouroniová sůl se odfiltruje, promyje izopropanolem a usuší. Výtěžek činí 95,0 % teorie. 15,6 g tohoto produktu se rozpustí v 100 ml vody a přidá se 200 ml 2N NaOH (300 % teorie) a ponechá se jednu hodinu stát při 343 K. Pak se směs okyselí 12 g kyseliny octové a přidá se 300 ml butylacetátu. Dvoufázová směs se intenzivně protřepe v děliči, kde se pak oddělí vodná vrstva. Butylacetátová fáze se přidá k 80 ml 1N HCl a přítomný aminothiol se reextrahuje do vodného roztoku HCl. Výtěžek činí 76,9 % teorie.

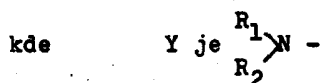
Příklad 3

105 g dietanolaminu se smíchá se 400 g CCl_4 a sytí se plynným HCl do kyselé reakce. Ke směsi se přikape během jedné hodiny 120 g SOCl_2 a po zahřátí k varu dalších 130 g SOCl_2 během dvou hodin.

Směs se pak vaří pod zpětným chladičem dalších pět hodin. Po jejím ochlazení na 283 K se vy-loučené krystalky odfiltrují a usuší. Výtěžek činí 86,2 % teorie. 17,9 g získaného produktu se rozpustí v 50 ml. vody a přidá se 14,8 g KSH v 60 ml vody se udržuje šest hodin pod zpět-ným chladičem za veru. Pak se přidá 20 g 40% roztoku NaOH a vzniklá směs se extrahuje 5krát 60 ml diizopropyleteru. Spojené eterové extrakty se reextrahují 80 ml 1N HCl. Výtěžek amino-thiolu v reextraktu činí 56,5 % teorie, přičemž v extrakčním zbytku zůstává 25,3 % teorie aminothioliu.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy aminothioliů obsahující sekundární nebo terciální dusík obecného vzorce



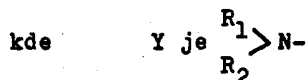
přičemž R_1 je H, alkyl C_1 až C_{10} , $-(CH_2)_n - SH$

R_2 je alkyl C_1 až C_{10} , $-(CH_2)_n - SH$

n je 2 až 10

a X je alkylen C_2 až C_{10}

vyznačený tím, že výchozí sloučenina obecného vzorce



přičemž R_1 je H, alkyl C_1 až C_{10} , $-(CH_2)_n - Z$

R_2 je alkyl C_1 až C_{10} , $-(CH_2)_n - Z$

n je 2 až 10

a X je alkylen C_2 až C_{10}

Z je Cl, Br, J

se podrobí reakci s kyselým siřníkem alkalického kovu nebo s thiomocovinou v molárním poměru 1 ku 1 až 1,2 s následným rozkladem vzniklé S-alkylizothiouroniové soli alkalicky reagující látkou v minimálním množství 200 % teorie vztaženo na obsah halogenidových aniont-ů v mole-kule, za teploty 283 až 353 K, načež se získaný produkt po uvolnění volné báze aminothioliu izoluje destilací nebo extrakcí do organických rozpouštědel.