

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

48432

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 17. X. 1961 (P 97 512)

Pierwszeństwo: 30. VI. 1961 Niemiecka
Republika Demokra-
tyczna

Opublikowano: 10. IX. 1964

Kl. 12 o 23/03

MKP C 07

UKD

BIBLIOTEKA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Współtwórcy wynalazku: Dr Zaki El-Hewehi, dr Wolfgang Kipping

Właściciel patentu: VEB Farbenfabrik Wolfen,
Wolfen (Niemiecka Republika Demokratyczna)

Sposób wytwarzania alifatycznych, cykloalifatycznych, aromatycznych i heterocyklicznych sym-trójtianów

1

Alifatyczne sym-trójtiany (trójtioaldehydy) wytwarzano dotąd przez wprowadzanie siarkowodoru do mieszaniny aldehydu i stężonego kwasu solnego (Ber. d. dtsh, chem. Ges. 23, 67/1890), podczas gdy aromatyczne sym-trójtiany przez wprowadzanie siarkowodoru do alkoholowego, zawierającego chlorowodor roztworu aromatycznego aldehydu (Ber. d. dtsh, chem. Ges. 29 154/1896). Reakcja przebiega według równania, przedstawionego na rysunku, w którym R oznacza resztę alifatyczną lub aromatyczną. Sposób ten wymaga dużo czasu i jest bardzo nieekonomiczny, ponieważ wytworzenie czystego siarkowodoru jest uciążliwe, a wprowadzony do reakcji siarkowodor wykorzystywany jest tylko częściowo. Ponadto w sposobie tym przy zastosowaniu alifatycznych aldehydów (poza formaldehydem) i aromatycznych aldehydów uzyskuje się mieszaninę dwóch izomerów geometrycznych cis- i trans. Obok nich powstają spolimeryzowane żywice, których depolimeryzacja wymaga ogrzewania do wrzenia z roztworem jodu w ksylenie.

Znany jest ponadto sposób, w którym otrzymuje się trójtioformaldehyd, jeżeli wolno dodaje się rozcieńczony kwas solny do mieszaniny formaldehydu i tiosiarczanu sodowego. Sposób ten prowadzi do sym-trójtianów silnie zanieczyszczonych produktami rozkładu tiosiarczanu (siarka, kwasy politionowe, polisiiarkowodory). W przypadku wyższych aldehydów, które reagują wolniej, sposób

2

ten prowadzi do uzyskania mazistego produktu składającego się przede wszystkim z takich produktów rozkładu, a nie zawierającego praktycznie pochodnej trójtianu.

Stwierdzono obecnie, że w ciągu kilku godzin wytworzyć można jednorodny sym-trójtiany szeregu alifatycznego, cykloalifatycznego, aromatycznego i heterocyklicznego, uzyskując zadowalającą wydajność, jeżeli do roztworu lub zawiesiny aldehydu w stężonym kwasie solnym dodaje się 10 powoli podczas mieszania nasycony roztwór tiosiarczanu sodowego. Po dwugodzinnym mieszanu odsadza się sym-trójtian, przemywa wodą i suszy. Wytwarzanie sym-trójtianu (trójtioformaldehydu) 15 następuje przy temperaturze pokojowej, podczas gdy wytwarzanie innych tego typu związków wymaga ochłodzenia za pomocą lodu.

Sposób według wynalazku prowadzi zarówno w szeregu alifatycznym jak i aromatycznym wyłącznie 20 do postaci β . Przy zastosowaniu paraaldehydu zamiast aldehydu octowego powstaje jedynie postać α .

Sym-trójtiany są ważnymi produktami pośrednimi dla organicznych syntez jak również do wytwarzania chlorków kwasów α -chlorosulfonowych. 25

Przykład I. α -trójtioacetaldehyd

Do kolby trójszyjnej o pojemności 6 litrów, zaopatrzonej w mieszałkę, termometr i wkraplacz 30 wprowadza się 3 litry stężonego kwasu solnego (gęstość 1,17). Do otrzymanego roztworu dodaje się

podczas mieszania i ochładzania lodem 264 g (2 mole) paraldehydu. Po zakończeniu dodawania paraldehydu wprowadza się roztwór 1,5 kg (około 6 moli) pięciowodnego tiosiarczanu sodowego, rozpuszczonego w 1 litrze wody. Dodawanie tego roztworu trwa 30 minut, przy czym temperatura wzrasta do 20°. Po dwugodzinnym mieszaniu sączy się całość na sączku próżniowym, przemywa wodą aż do uzyskania wolnego od chlorków przesączu i suszy. Temperatura topnienia 95°, wydajność 175 g (48,5% wydajności teoretycznej w przeliczeniu na paraldehyd). Związek ma postać bezbarwnych aroniacyjnych igieł. Po przekrystalizowaniu z acetonu, temperatura topnienia wynosi 101°.

Przykład II. β -trójtioacetaldehyd

W 800 ml stężonego kwasu solnego ochłodzonego do temperatury -15° rozpuszcza się 44 g (1 mol) acetaldehydu. Podczas mieszania doprowadza się powoli stężony roztwór 248 g (1 mol) pięciowodnego tiosiarczanu sodowego w temperaturze -15° , przy czym wytrąca się biały osad. Mieszaninę reakcyjną miesza się przy temperaturze -15° w ciągu 4 godzin, następnie sączy na sączku próżniowym, miesza kilka razy z wodą i sączy aż do uzyskania wolnego od chlorku przesączu, po czym krystalizuje z metanolu. Uzyskuje się białe igły, topniejące w temperaturze 127° . Wydajność 15,3 g (25,3% wydajności teoretycznej).

Przykład III. β -trójtio-benzaldehyd

Do kolby trójszyjnej o pojemności 2 litrów, wyposażonej w mieszadło, termometr i wkraplacz wprowadza się 500 ml stężonego kwasu solnego o gęstości 1,17 i 106 g (1 mol) technicznego benzaldehydu. Do tej mieszaniny wprowadza się w ciągu 1 godziny podczas mieszania w temperaturze 0° roztwór 248 g (1 mol) pięciowodnego tiosiarczanu sodowego rozpuszczonego w 200 ml wody. Po mieszaniu w ciągu 4 godzin w temperaturze 0° sączy się całość na sączku próżniowym, przemywa dokładnie wodą i suszy. Wydajność topniejącego przy temperaturze $196-197^\circ$ produktu wynosi 71,8 g (38,8% wydajności teoretycznej). Po przekrystalizowaniu z acetonu β -trójtio-benzaldehyd topnieje w temperaturze 226° .

Przykład IV. β -trójtio-p-metoksybenzaldehyd

136 g (1 mol) aldehydu anyżowego (p-metoksybenzoowego) zawiesza się w 750 ml stężonego kwasu solnego i do tej zawiesiny wkrapla powoli w temperaturze 0° stężony roztwór 248 g (1 mol) pięciowodnego tiosiarczanu sodowego. Następnie miesza się mieszaninę reakcyjną 4 godziny w sposób intensywny, przy czym temperaturę utrzymuje się mniej

więcej na poziomie 0° . Po kilku godzinach stania sączy się całość na sączku próżniowym, przemywa utworzony biały osad dokładnie wodą i przekrystalizowuje z kwasu octowego lodowatego. Uzyskuje się białe igły, o temperaturze topnienia $185-186^\circ$. Wydajność 43,5 g (28,6% wydajności teoretycznej).

Przykład V. β -trójtio-wanilina

Wytwarza się ją w sposób analogiczny jak podano w przykładzie IV. Substancja ma postać białych igieł krystalizujących z metanolu. Temperatura topnienia $237-238^\circ$ (rozkład), wydajność 19,7% wydajności teoretycznej.

Przykład VI. β -trójtio-piperonal

Produkt wytworzony analogicznie jak w przykładzie IV rozpuszcza się w chloroformie, zadaje metanolem aż do zmętnienia i pozostawia w ciągu 6 godzin w spokoju. Produkt ma postać białych igieł, o temperaturze $234,5-235^\circ$ (rozkład).

W przeciwieństwie do metody z siarkowodorem, przy której powstaje postać α — tworzy się w tym przypadku postać β -trójtio-piperonalu. Wydajność 55,8% wydajności teoretycznej.

Przykład VII. β -trójtio-p-dwumetyloamino-benzaldehyd

29,8 g (0,2 mola) p-dwumetyloamino-benzaldehydu rozpuszcza się w temperaturze 0° w 300 ml stężonego kwasu solnego. Podczas mieszania wkrapla się powoli w temperaturze -15° ciepły nasycony roztwór 49,6 g (0,2 mola) pięciowodnego tiosiarczanu sodowego i utrzymuje mieszaninę reakcyjną w ciągu 5 godzin podczas mieszania w temperaturze od -15° do -10° . Po odsączeniu osadu na sączku próżniowym, zabarwiony na kolor pomarańczowy przesącz rozcieńcza się do trójkrotnej objętości za pomocą wody i alkaliczuje 30%-owym roztworem ługu potasowego. Wytrąca się przy tym surowy trójtio-p-dwumetyloamino-benzaldehyd w postaci pomarańczowego produktu, który po kilkugodzinnym staniu sączy się na sączku próżniowym, przemywa wodą i suszy. Po przekrystalizowaniu z pirydyny otrzymuje się żółtawe igielki topniejące w temperaturze 226° (rozkład). Wydajność 8,9 g (26,9% wydajności teoretycznej).

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania alifatycznych, cykloalifatycznych, aromatycznych i heterocyklicznych sym-trójtianów z odpowiednich aldehydów przez reakcję z tiosiarczanem sodowym w obecności kwasu solnego, zniemienny tym, że roztwór tiosiarczanu sodowego wprowadza się do nadmiaru ochłodzonego kwasu, w którym aldehyd jest rozpuszczony lub zawieszony.

