



СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

(19) **SU** (11) **1297725** **A3**

(5D) 4 C 07 C 143/86

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К ПАТЕНТУ

- (21) 3867003/23-04
- (22) 19.03.85
- (31) P3410233,7
- (32) 21.03.84
- (33) DE
- (46) 15.03.87. Бюл. № 10
- (71) Хёхст АГ (DE)
- (72) Адольф Линкис и Дитер Ройшлинг (DE)
- (53) 547,541,52,07(088,8)
- (56) Выложенная заявка ФРГ № 2453063, кл. C 07 C 143/86, опублик. 1976.
- (54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СОЛЕЙ АЦЕТОАЦЕТАМИД-N-СУЛЬФОФТОРИДА
- (57) Изобретение касается производных ацетамида, в частности кристаллических солей (Li, K, Na) ацетоацетамид-N-сульфофторида (CA), которые

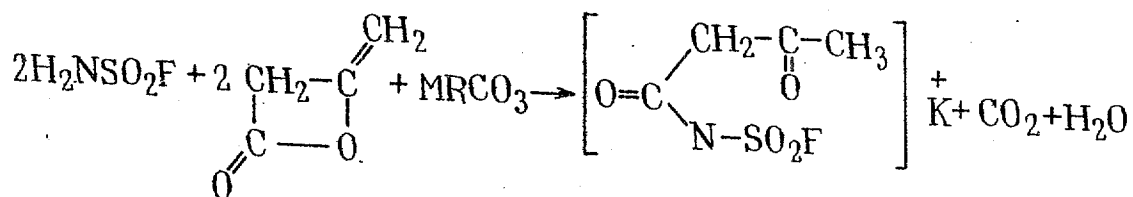
могут быть использованы как промежуточные продукты для получения сладкого вещества - Ацесульфама К. Для выявления полезных свойств среди соединений указанного класса были получены новые СА. Их синтез ведут из дикетена формулы $O=C-CH_2-C(=CH_2)-O$ и аминосульфотрида формулы $H_2N-S(=O)_2F$ с карбонатом или бикарбонатом K, Na или Li в среде ацетона, ацетонитрила или диметилформамида сначала при $(-10)-0^{\circ}C$ в течение 15-90 мин, а затем при $30-50^{\circ}C$ в течение 10-90 мин. СА при использовании в синтезе Ацесульфама К обеспечивает его выход 86% при высокой чистоте в противоположность известному, когда присутствуют аминные примеси.

(19) **SU** (11) **1297725** **A3**

Изобретение относится к способу получения новых кристаллических солей ацетоацетамид-N-сульфофторида, которые могут быть использованы в качестве промежуточных продуктов для получения сладкого вещества - Ацесульфам К.

Целью изобретения является получение новых соединений с улучшенными свойствами, позволяющими получить Ацесульфам К с высокой чистотой.

Предложенный способ осуществляют по следующей схеме.



где M = Li, Na, K;
R = M или H.

Количество используемого дикетена должно быть по отношению к реакционному компоненту - аминосульфотриду приблизительно эквимольным. Предпочтительным является использование избыточного количества, доходящего приблизительно до 30 мол.%, а именно 10-20 мол.%. Избыток может составлять и более 30 мол.%

В качестве инертного органического растворителя могут быть использованы ацетон, ацетонитрил, диметилформамид, которые не реагируют с исходными и конечными веществами (включая неорганическое соединение). Обычно способ осуществляют при атмосферном давлении.

Процесс осуществляют следующим образом.

При энергичном перемешивании к смеси прибавляют сначала аминосульфотриду, а затем дикетен таким образом, чтобы реакционную температуру можно было поддерживать на желаемом значении. Непосредственно после этого реакционную смесь перемешивают, причем в некоторых случаях при повышении температуры, до тех пор, когда не удастся более обнаружить характеристические ИК-полосы поглощения дикетена около 5,2 и 5,3 мкм в продукте взаимодействия. Образовавшаяся соль ацетоацетамид-N-сульфофторида с использованием неорганического основания выделяется в осадок в виде бесцветного кристаллического продукта.

Для характеристики продукта реакции используют ИК-спектр, который сравнивают со спектром идентичного

материала (полученного из ацетоацетамид-N-сульфофторида и соответствующего неорганического основания и переводение продукта в сладкое вещество Ацесульфам с помощью 1 моль метанольного раствора гидроокиси калия.

Последнюю реакцию преимущественно используют для определения выхода.

Пример 1. 76 г (0,55 моль) порошкообразного углекислого калия вводят в 500 мл ацетона при 0°C. После прибавления 57,8 мл (1 моль) аминосульфотрида к смеси в течение 15 мин прибавляют по каплям 84,3 мл (1,1 моль) дикетена. Непосредственно после этого реакционную смесь перемешивают в течение 30 мин при 0°C. Затем температуре дают возможность подняться максимум до 30°C. Приблизительно через 30 мин заканчивается экзотермическая реакция, а через последующие 30 мин прекращается выделение двуокиси углерода (отсутствие на ИК-спектре характеристических полос дикетена около 5,2 и 5,3 мкм). Образовавшуюся калиевую соль ацетоацетамид-N-сульфофторида выделяют в осадок в виде бесцветного кристаллического порошкообразного вещества. Продукт отфильтровывают и промывают небольшим количеством ацетона. По всем свойствам полученное вещество идентично материалу, который был получен из ацетоацетамид-N-сульфофторида и углекислого калия.

Для определения выхода полученную калиевую соль ацетоацетамид-N-сульфофторида перемешивают с 1 экв. 46-мольного метанольного раствора гидроокиси натрия и, таким образом, пере-

водят ее в сладкое вещество — калиевую соль 6-метил-3,4-дигидро-1,2,3-оксатиазин-4-он-2,2-диоксида (Ацесульфам К). Выход составляет 187 г (93% от теоретического).

Пример 2. 110,1 г (1,1 моль) порошкообразного кислого углекислого калия вводят при 0°C в 500 мл ацетонитрила. После добавления 57,8 мл (1 моль) аминосульфотрида к реакционной смеси прибавляют по каплям в течение 15 мин 84,3 мл (1,1 моль) дикетена. Дальнейшее проведение реакции, обработку реакционной смеси и определение выхода производят по примеру 1. Выход 179 г (89% от теоретического).

Пример 3. 76 г (0,55 моль) порошкообразного углекислого калия вводят при 0°C в 300 мл диметилформамида. После добавления 57,8 мл (1 моль) аминосульфотрида к смеси в течение 15 мин прибавляют по каплям 84,3 мл (1,1 моль) дикетена. Непосредственно после этого реакционную смесь перемешивают в течение 30 мин при 0°C и затем в течение 90 мин при максимум 30°C. После прибавления к реакционной смеси 500 мл ацетона калиевую соль ацетоамид-N-сульфотрида отфильтровывают и промывают небольшим количеством ацетона. Идентификацию соединения и определение выхода производят по примеру 1. Выход 181 г (90% от теоретического).

Пример 4. 58,3 г (0,55 моль) порошкообразного углекислого натрия вводят при 0°C в 500 мл ацетона. После добавления 57,8 мл (1 моль) аминосульфотрида к смеси прибавляют по каплям в течение 15 мин 84,3 мл (1,1 моль) дикетена. Непосредственно после этого реакционную смесь перемешивают сначала в течение 30 мин при 0°C, а затем в течение 90 мин при максимум 30°C. После прибавления 500 мл диэтилового эфира отфильтровывают натриевую соль ацетоацетамид-N-сульфотрида. В результате взаимодействия с 1 экв. 4-6-молярного метанольного раствора гидроокиси калия получают калиевую соль сладкого вещества, которая содержит небольшое количество натриевой соли сладкого вещества. Поэтому для определения выхода смесь солей растворяют в небольшом количестве

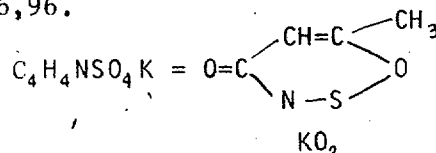
воды, раствор прибавлением концентрированной соляной кислоты доводят до pH 1, после чего представляющую собой сладкое вещество кислоту 6-метил-3,4-дигидро-1,2,3-оксатиазин-4-он-2,2-дисульфид экстрагируют этиловым эфиром уксусной кислоты. Выход 184 г (86%).

Пример 5. 40,6 г (0,55 моль) порошкообразного углекислого лития вводят в 500 мл ацетона при 0°C. После добавления 57,8 мл (1 моль) аминосульфотрида к смеси в течение 15 мин прибавляют по каплям 84,3 мл (1,1 моль) дикетена. Дальнейшее осуществление реакции, обработку и определение выхода производят по примеру 4. Выход 184 г (86% от теоретического).

Физико-химические характеристики, а также элементный анализ конечных продуктов в примерах 1-5 следующие:

Пример 1.

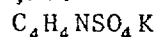
Вычислено, %: C 23,87; H 2,01; N 6,96.



Найдено, %: C 23,8; H 1,9; N 6,8.
ИК-спектр (KBr), $\nu_{\text{макс}}^{\text{см}^{-1}}$: 1650, 1580, 1170.

Пример 2.

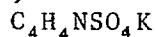
Вычислено, %: C 23,87; H 2,01; N 6,96.



Найдено, %: C 24,1; H 2,1; N 7,0.
ИК-спектр (KBr), $\nu_{\text{макс}}^{\text{см}^{-1}}$: 1650, 1580, 1170.

Пример 3.

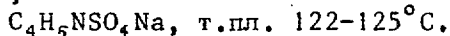
Вычислено, %: C 23,87; H 2,01; N 6,96.



Найдено, %: C 24,0; H 1,9; N 6,8.
ИК-спектр (KBr), $\nu_{\text{макс}}^{\text{см}^{-1}}$: 1650, 1580, 1170.

Пример 4.

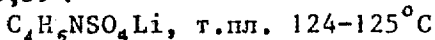
Вычислено, %: C 29,44; H 3,10; N 8,59.



Найдено, %: C 29,6; H 3,0; N 8,5.
ИК-спектр (KBr), $\nu_{\text{макс}}^{\text{см}^{-1}}$: 1670, 1640, 1190.

Пример 5.

Вычислено, %: C 29,44; H 3,10; N 8,59.



Найдено, %: C 29,3; H 3,0; N 8,4.

