



О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(11) 921464

(61) Дополнительный к патенту —

(22) Заявлено 02.09.77 (21) 2517657/23-04

(23) Приоритет — (32) 03.09.76

(31) 720284 (33) США

Опубликовано 15.04.82. Бюллетень № 14

Дата опубликования описания 15.04.82

(51) М. Кл.³

С 07 С 155/02

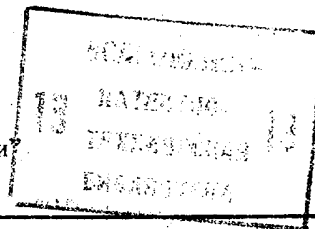
(53) УДК 547.496.
.2.07 (088.8)

(72) Автор
изобретения

Иностранец
Гарольд Мейхонрэй Питт
(США)

(71) Заявитель

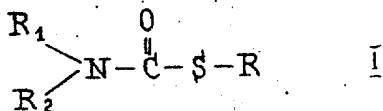
Иностранная фирма
"Стауффер Кемикал Компани"
(США)



(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ ТИОКАРБАМИНОВОЙ КИСЛОТЫ

1

Изобретение относится к усовершенствованному способу получения сложных эфиров тиокарбаминовой кислоты общей формулы



где R_1 и R_2 вместе с атомом азота представляют собой гексаметиленмин, или R_1 и R_2 в отдельности представляют собой *n*-пропил, *n*-бутил, изобутил или циклогексил;

R — этил, *n*-пропил, бензил или хлорбензил,

которые находят применение в различных областях и для различных целей, некоторые из них являются активными гербицидами, другие — эффективны в отношении подавления роста микроорганизмов, например бактерий, а ряд из них — активные инсектициды.

Известен способ получения сложных эфиров тиокарбаминовых кислот взаимодействием карбамоилхлорида с меркаптаном в присутствии катализатора хлорида цинка [1].

2

Однако при осуществлении данного способа необходимо использование растворителя, инертного по отношению к катализатору.

Известен также способ получения эфиров тиокарбаминовых кислот, включающий получение натриевой соли меркаптана с последующим взаимодействием с карбамоилхлоридом в присутствии растворителя [2].

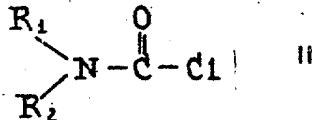
Однако использование натриевой соли меркаптана вызывает дополнительные трудности, связанные с фильтрованием и транспортировкой твердого вещества. Применение растворителя ведет к снижению емкости реактора. Кроме того, проблемой может оказаться извлечение растворителя, а выделяющийся во время получения натриевой соли водород осложняет применение этого процесса своей утилизацией.

Известен также способ получения сложных эфиров тиокарбаминовых кислот с помощью процесса, основанного на реагировании вторичного или первичного амина с карбонилсульфидом в присутствии основного характера, которым может быть любой амин, включая третичный амин, с последующим реагированием

полупродукта с органическим сульфатом, например диалкилсульфатом или диаллилсульфатом [3].

Однако этот процесс неприемлем из-за потребности в специальном газотранспортном оборудовании, требуемом для добавления карбонилсульфида. Кроме того, расходы на алкилсульфат оказываются невозместимыми, что ведет к росту издержек по процессу в целом.

Наиболее близким к предлагаемому по технической сущности и достигаемому результату является способ получения сложных эфиров тиокарбаминных кислот общей формулы I путем взаимодействия карбамоилхлорида общей формулы



где R_1 и R_2 имеют вышеуказанные значения, с меркаптаном общей формулы



где R имеет вышеуказанные значения, при температуре от 10 до 100°C в присутствии водного раствора, содержащего от 20 до 50 вес.% щелочи, с последующим разделением водной и органической фаз и выделением сложного эфира тиокарбаминной кислоты из органической фазы [4].

Недостатком этого способа является интенсивное перемешивание для образования значительной площади поверхности раздела между двумя жидкими фазами, а также недостаточно высокая чистота целевого продукта (показана в сравнительных примерах).

Цель изобретения — повышение чистоты целевого продукта.

Поставленная цель достигается способом получения сложных эфиров тиокарбаминной кислоты общей формулы I путем взаимодействия карбамоилхлорида общей формулы II

с меркаптаном общей формулы III при температуре от 10 до 100°C в присутствии водного раствора, содержащего от 20 до 50 вес.% щелочи, и катализатора — трикаприлметиламмония, хлорида тетра-н-бутилфосфония, хлорида бензилтриэтиламмония, используемого в количестве от 0,5 до 1 вес.%.

Пример. В 500-миллилитровый реактор, снабженный механической мешалкой, помещают водный раствор 20%-ного гидрата окиси натрия объемом 110 мл. К указанному водному раствору добавляют 37 г (0,6 моль) этилмеркаптана, что составляет молекулярное соотношение между гидратом окиси натрия и этилмеркаптаном, равное 1,0. Затем к смеси добавляют 81 мл (0,5 моль) ди-н-пропилкарбамоилхлорида с растворенным в нем 0,8 г (0,83 вес.%) трикаприлметиламмонийхлорида, что дает молярное соотношение этилмеркаптана к хлорангидриду карбаминной кислоты равное 1,2. В процессе прибавления температура реакционной смеси и реактора поддерживается ниже 60°C. Реакционную смесь перемешивают при этой температуре в течение 10 мин, при этом образуются два слоя жидкости, которые разделяют и получают 88,2 г органического слоя (продукта), что соответствует выходу 96%. Органический слой нагревают до 50°C под вакуумом для удаления остаточной воды и меркаптана. Анализ методом газовой хроматографии подтверждает идентичность продукта и дает значение степени чистоты продукта, равное 97,0%.

В эксперименте используют следующие катализаторы: хлорид трикаприлметиламмоний (а), хлорид тетра-н-бутилфосфоний (b) и хлорид бензилтриэтиламмоний (с).

В табл. 1 приведены реагенты и продукты, в табл. 2 и 3 даны условия проведения реакции и результаты.

Т а б л и ц а 1

| Меркаптан (RSH) | Карбамоилхлорид ($R_1, R_2, NCOCl$) | Продукт |
|----------------------|---|--|
| Этилмеркаптан | Ди-н-пропилкарбамоилхлорид | S-этил-ди-н-пропилтиокарбамаг |
| Этилмеркаптан | Дизобутилкарбамоилхлорид | S-этилдизобутилтиокарбамаг |
| н-Пропилмеркаптан | Ди-н-пропилкарбамоилхлорид | S-н-пропил-ди-н-пропилтиокарбамаг |
| Этилмеркаптан | Циклогексилэтилкарбамоилхлорид | S-этилциклогексилэтилтиокарбамаг |
| н-Пропилмеркаптан | н-Бутилэтилкарбамоилхлорид | S-н-пропил-н-бутилэтилтиокарбамаг |
| н-Хлорфенилмеркаптан | Гексагидро-1Н-азепин-1-карбамоил-хлорид | S-н-хлорфенилгексагидро-1Н-азепин-1-карбамаг |
| Этилмеркаптан | Гексагидро-1Н-азепин-1-карбамоилхлорид | S-этилгексагидро-1Н-азепин-1-карбамаг |
| Бензилмеркаптан | Циклогексилэтилкарбамоилхлорид | S-бензилциклогексилэтилтиокарбамаг |

Т а б л и ц а 2

| Опыт | Катализаторы | Содержание, вес. % | Молярное отношение RSH:R ₁ R ₂ N ₃ COCl | Молярное отношение NaOH:RSH | Концентрация NaOH, % | Время реакции, мин | Температура продукта, °C | Выход продукта, % | Чистота, % |
|------------------------|--------------|--------------------|--|-----------------------------|----------------------|--------------------|--------------------------|-------------------|------------|
| 1 | a* | 0,83 | 1,2 | 1,0 | 20 | 5-15 | 60 | 96 | 97,0 |
| 2 | a* | 0,83 | 1,2 | 1,0 | 20 | 5-15 | 55-62 | 100 | 99,2 |
| 3 | a* | 0,89 | 1,2 | 1,0 | 20 | 5-15 | 55-65 | 99 | 98,9 |
| 4 | a* | 0,75 | 1,2 | 1,0 | 20 | 5-15 | 60-65 | 100 | 99,4 |
| 5 | a* | 0,70 | 1,2 | 1,0 | 20 | 5-15 | 70-75 | 99 | 98,7 |
| 6 | a* | 0,55 | 1,2 | 1,0 | 20 | 5-15 | 60-70 | 78 | 94,6 |
| 7 | a* | 0,74 | 1,1 | 1,1 | 20 | 5-15 | 40-45 | 79 | 94,9 |
| 8 | Отсутствует | | 1,2 | 1,0 | 20 | 90 | 60 | | 44,7 |
| 8a (сравнительный) | a* | 0,85 | 1,1 | 1,1 | 20 | 5-15 | 60-65 | 99 | 99,5 |
| 9 | a* | 0,79 | 1,1 | 1,1 | 20 | 5-15 | 60-68 | 98 | 99,3 |
| 9a (сравнительный) | Отсутствует | | 1,1 | 1,1 | 20 | 90 | 60 | | 46,6 |
| 10 | a* | 0,83 | 1,1 | 1,1 | 20 | 5-15 | 60-65 | 100 | 99,8 |
| 10a (сравнительный) | Отсутствует | | 1,1 | 1,1 | 20 | 90 | 65 | | 20,3 |
| 11 | a* | 0,74 | 1,1 | 1,1 | 20 | 5-15 | 60-65 | 100 | 99,6 |
| 12 | a* | 0,69 | 1,1 | 1,1 | 20 | 5-15 | 60-65 | 99 | 99,3 |
| 13 | b** | 0,99 | 1,1 | 1,1 | 20 | 5-15 | 77 | 100 | 99,5 |
| 14 | b** | 0,74 | 1,1 | 1,1 | 20 | 5-15 | 60-65 | 77 | 92,4 |

* a - Хлорид трикаприлметиламмония

** b - Хлорид тетра-н-бутилфосфония

Т а б л и ц а 3

| Опыт | Катализатор | Содержание, г | Молярное отношение $RSH:R_1R_2N_3CoCl$ | Молярное отношение $NaOH:RSH$ | Концентрация $NaOH$, % | Время реакции, мин | Температура продукта, °C | Выход продукта, % | Чистота, % |
|------|-------------|---------------|--|-------------------------------|-------------------------|--------------------|--------------------------|-------------------|------------|
| 15 | c** | 2 | 1,1 | 1,1 | 20 | 5-15 | 103 | 99 | 99,6 |
| 16 | | 1 | 1,1 | 1,1 | 20 | 120 | 75 | * | 45,6 |
| 17 | | 2 | 1,1 | 1,1 | 20 | 5-15 | 75 | 78,5 | 89 |
| 18 | a | 0,8 | 1,1 | 1,1 | 20 | 5-15 | 103 | 99 | 99 |
| 19 | a | 2 | 1,1 | 1,1 | 20 | 5-15 | 75 | 78,7 | 91,3 |
| 20 | a | 0,7 | 1,1 | 1,67 | 50 | 5 | 55-60 | 100 | 99,9 |
| 21 | a | 0,7 | 1,1 | 1,67* | 50 | 5 | 55-60 | 100 | 99,9 |
| 22 | a | 0,7 | 1,1 | 1,33* | 20 | 5 | 55-60 | 100 | 99,1 |
| 23 | a | 0,7 | 1,1 | 1,17* | 20 | 5 | 55-60 | 99,5 | 99,1 |

* 130 мл H_2O , добавленной к раствору

** c - Хлорид бензилтриэтиламмония

921464

10

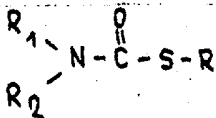
Как видно из табл. 2 и 3 особый интерес представляет сопоставление опытов 8 и 8а, 9 и 9а, а также 10 и 10а. Каждая пара демонстрирует изменение протекания реакции при наличии и при отсутствии фазо-переносного катализатора. Данные показывают значительный положительный эффект, достигаемый для каждого случая как в отношении времени реакции, так и в отношении чистоты продукта при использовании катализатора.

Хотя сопоставление опытов 16 и 9а не дает положительного эффекта от использования хлорида бензилтриэтиламмония по представленным данным, однако наблюдается рост скорости реакции, не показанный в таблице. Реакция не доходит до конца, поскольку катализатор не растворим в карбамоилхлориде. Окончание реакции достигается либо в случае, когда используется тот же катализатор с карбамоилхлоридом, в котором он растворим, либо в случае, когда используется другой катализатор, который растворим в карбамоилхлориде, использованном в опыте 16.

Положительный эффект и преимущества системы, таким образом, очевидны для случаев, когда все компоненты растворимы. Фазо-переносной катализатор может действовать также как эмульгатор, облегчая тем самым перемешивание.

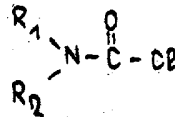
Ф о р м у л а и з о б р е т е н и я

Способ получения сложных эфиров тиокарбаминовой кислоты общей формулы I



где R₁ и R₂ вместе с атомом азота представляют собой гексаметиленмин, или R₁ и R₂ в отдельности представляют собой н-пропил, н-бутил, изобутил или циклогексил;

R — этил, н-пропил, бензил или н-хлорбен-
5 путем взаимодействия карбамоилхлорида общей формулы II



10 где R₁ и R₂ имеют вышеуказанные значения с меркаптаном общей формулы III



15 где R имеет вышеуказанные значения, при температуре от 10 до 100°С в присутствии водного раствора, содержащего от 20 до 50 вес.% щелочи, с последующим разделением водной и органической фаз и выделением сложного эфира тиокарбаминовой кислоты из органической фазы, о т л и ч а ю щ и й с я
20 тем, что, с целью повышения чистоты целевого продукта, взаимодействие осуществляют в присутствии катализатора — трикаприлметиламмония, хлорида тетра-н-бутилфосфония, хлорида бензилтриэтиламмония, причем катализатор используют в количестве от 0,5 до 1 вес.%.
25

Источники информации,

принятые во внимание при экспертизе

- 30 1. Патент США № 2983747, кл. 260-455, опублик. 1961.
2. Патент США № 2913327, кл. 71-100, опублик. 1961.
3. Патент США № 3133947, кл. 260-455, опублик. 1964.
35 4. Патент США № 3836524, кл. 260-239, опублик. 1974 (прототип).

Редактор М. Петрова

Составитель В. Жидкова
Техред И. Гайду

Корректор Г. Решетник

Заказ 2399/78

Тираж 448

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР
по делам изобретений и открытий
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4