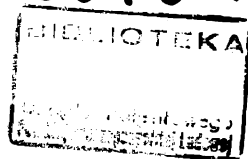
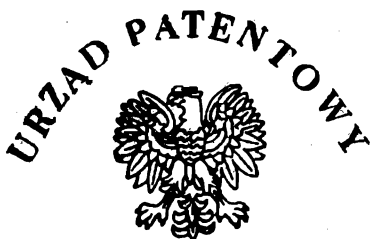


Opublikowano dnia 25 stycznia 1958 r.



E04e 149/06

POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 40468

Kl. 12 o, 23/03

VEB Leuna Werke „Walter Ulbricht”

Leuna, Niemiecka Republika Demokratyczna

Sposób wytwarzania α — merkaptoketonów

Patent trwa od dnia 20 kwietnia 1956 r.

Pierwszeństwo: 29 grudnia 1955 r. (Niemiecka Republika Demokratyczna).

W literaturze spotyka się nieliczne wzmianki o wytwarzaniu α -merkaptoketonów. We wszystkich przypadkach jako produkt wyjściowy służy α -chlorowcoketony. Można więc działać na α -chlorowcoketony ksantogenianem potasowym, otrzymywanym z kwasu glikolowego i dwusiarczku węgla, a następnie zastosować hydrolytyczne rozszczepianie.

Proponowano również otrzymywać α -merkaptoketony przez bezpośrednie działanie α -chlorowcoketonów na kwaśny siarczek sodowy w roztworach wodnych lub alkoholowych. Osiągalne według tego sposobu wydajności w wielu przypadkach są jednak niezadowalające. Również stykanie się z α -chlorowcoketonami, silnie drażniącymi błony śluzowe wymaga stosowania wielu środków zabezpieczających.

Stwierdzono, że α -merkaptoketony można otrzymać łatwo, jeśli siarkę albo wielosiarczek poddawać reakcji z ketozwiązkiem (oksozwiązkiem) przy jednoczesnym działaniu amoniaku, najkorzystniej w temperaturze pokojowej, i otrzymane przy tym związki zawierające siarkę i azot poddawać kwaśnej hydroлизie.

W celu zmniejszenia przechodzenia tworzących się w wyniku hydrolizy α -merkaptoketonów w odpowiednie 2,5-endoksyditiiany, korzystnie jest prowadzić hydrolizę rozcieńczonym kwasem mineralnym albo też z rozcieńczonymi, słabymi kwasami, np. kwasem octowym.

Z jednego mola organicznego związku zawierającego siarkę i azot otrzymuje się jeden mol merkaptoketonu i jeden mol ketonu, a mianowicie takiego, jaki stosuje się do wytwarzania organicznego związku siarki i azotu poddawanego hydrolizie.

Jeżeli ten keton wyodrębni się i znowu zastosuje się do reakcji, można go w końcu przeprowadzić praktycznie całkowicie w odpowiedni α -merkaptoketon.

Przykład I. 172 g dwuetyloketonu miesza się z 32 g siarki (kwiatu siarczanego lub sproszkowanej siarki laseczkowej). Do tej zawiesiny wprowadza się gazowy amoniak. Po upływie 2 godzin do mieszaniny reakcyjnej dodaje się benzenu lub innego obojętnego rozpuszczalnika. Po oddzieleniu wody reakcyjnej roztwór przemyna się parokrotnie wodą. Po wysuszeniu,

rozpuszczalnik odpędza się, a pozostałość oddestylowuje pod próżnią. Otrzymuje się olej o temperaturze wrzenia 97°C pod ciśnieniem 10 mm Hg, który zadaje się 2n kwasem solnym (1 mol HCl).

Mieszanie reakcyjną miesza się w ciągu 3 godzin w temperaturze 60 — 65°C. Po ostudzeniu ekstrahuje się ją eterem i wyciąg eterowy wyklóca się z rozcieńczonym ługiem sodowym. W warstwie eterowej znajduje się dwuetyloketon, oraz olej o składzie $C_{10}H_{18}NS_2$.

Wodną alkaliczną warstwę zakwasza się i również estrahuje eterem. Po odpędzeniu eteru z pozostałości otrzymuje się przez destylację frakcję o temperaturze wrzenia 156 — 158°C, która składa się z α -merkaptodwuetyloketonu (85 g).

Przy uwzględnieniu odzyskanego z powrotem dwuetyloketonu wydajność odpowiada 75% teorii.

Przykład II. 144 g metyloetyloketonu miesza się z 32 g siarki (kwiatu siarczanego lub sproszkowanej siarki laseczkowej). Do tej zawiesiny wprowadza się gazowy amoniak. Po upływie 2 godzin ciemno-brązową mieszaninę reakcyjną zadaje się eterem, wodę reakcyjną oddziela się a wyciąg eterowy przemywa się wodą. Po wysuszeniu eter odpędza się, a pozostałość destyluje pod próżnią.

Otrzymuje się olej o temperaturze wrzenia 70°C pod ciśnieniem 6 mm Hg. Olej ten miesza się w ciągu 5 godzin z 1500 ml 10% kwasu octowego w temperaturze pokojowej.

Następnie ekstrahuje się eterem i wyciąg eterowy starannie przemywa wodą. Roztwór eterowy ekstrahuje się słabym ługiem sodowym.

Po zakwaszeniu alkalicznej warstwy wydzieła się olej, który wyciąga się eterem. Po odpę-

dzeniu eteru destyluje się 2-merkaptobutanon-3 o temperaturze wrzenia 50°C pod ciśnieniem 18 mm Hg. Wydajność wynosi 73 g, co odpowiada 70% teorii.

Przykład III. 224 g dwu-n-propyloketonu miesza się z 32 g siarki i 50 ml benzenu (lub innego rozpuszczalnika, który destyluje wraz z wodą). W temperaturze wrzenia wprowadza się amoniak tak długo, dopóki nie przestanie destylować benzen z zawartością wody.

Mieszanie reakcyjną zawierającą benzen przemywa się następnie wodą i poddaje w końcu destylacji próżniowej.

Otrzymuje się olej o temperaturze wrzenia 130°C pod ciśnieniem 8 mm Hg, który podobnie jak w przykładzie II, zadaje się kwasem octowym.

Po przeprowadzeniu hydrolizy mieszaninę ekstrahuje się eterem; wyciąg eterowy wytrąca się z rozcieńczonym ługiem i wydzieła olej z ługu za pomocą kwasu.

Olej ten wrze w temperaturze 58°C pod ciśnieniem 4 mm Hg. Otrzymuje się go 95 g, co odpowiada 65% wydajności teoretycznej.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania α -merkaptoketonów, znamienny tym, że związek posiadający grupę ketonową poddaje się działaniu siarki lub wielosiarczku przy jednoczesnym działaniu amoniaku, najkorzystniej w temperaturze pokojowej, i otrzymany przy tym organiczny związek, zawierający siarkę i azot, poddaje kwaśnej hydrolizie.

VEB Leuna — Werke
„Walter Ulbricht”

Zastępca: Kolegium Rzeczników Patentowych

