



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

253347

(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 07 C 153/063

(22) Přihlášeno 26 06 86

(21) PV 4751-86

(40) Zveřejněno 12 03 87

(45) Vydáno 15 06 88

(75)

Autor vynálezu

KALÁB JIŘÍ ing., MORÁVEK JOSEF ing., ZLESÁKOVÁ DANIELA,
PELIKÁN FRANTIŠEK, HOLMAN OLDŘICH ing., PARDUBICE

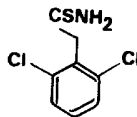
(54) Způsob přípravy 2,6-dichlorthiobenzamidu

Způsob přípravy 2,6-dichlorthiobenzamidu tak, že se thioamidace 2,6-dichlorbenzonitrilu provádí v prostředí dimethylformamidu vodným roztokem sirníku amonného při teplotě 40 až 50 °C a v závěru reakční doby se přidává vodný roztok čpavku, přičemž se matečný filtrát po separaci produktu používá v následující operaci k vysrážení 2,6-dichlorthiobenzamidu a z nově získaného matečného filtrátu se destilací regeneruje dimethylformamid, popřípadě se matečný filtrát pouze odvodní a použije se jako vsádka dimethylformamidu v následující operaci.

Vynález se týká způsobu přípravy 2,6-dichlorthiobenzamidu, který se pod názvem PREFIX (Chlorthiamid) používá v zemědělství jako účinný herbicid, zabraňující prorůstání semen ovsa, hrachu, cukrovky, lnu apod.

Příprava 2,6-dichlorthiobenzamidu bývá v literatuře obvykle spojena s uváděním suchého sirovodíku do směsi složené z 2,6-dichlorbenzonitrilu anebo 2,6-dichlorbenzaloximu v prostředí pyridinu, metanolu, isopropanolu anebo etanolu za katalýzy $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ anebo etanolaminu při teplotě cca 60°C a době reakce 4 až 6 hodin.

Nyní bylo nalezeno, že 2,6-dichlorthiobenzamid vzorce



se připraví velmi výhodně podle tohoto vynálezu.

Způsob přípravy 2,6-dichlorthiobenzamidu spočívá podle vynálezu v tom, že se thioamidace 2,6-dichlorbenzonitrilu provádí v prostředí dimetylformamidu vodným roztokem sirníku amonného při teplotě 40 až 50°C a přidávkem vodného roztoku čpavku se v závěru reakční doby dosahuje doreagování výchozího 2,6-dichlorbenzonitrilu.

Vlastní syntéza 2,6-dichlorthiobenzamidu se provádí tak, že se 2,6-dichlorbenzonitril za míchání při 50°C rozpustí v předloženém dimetylformamidu a potom se částečným ochlazením směsi její teplota upraví na cca 40°C . Při teplotě vsádky cca 40°C se zahájí dávkování vodného roztoku sirníku amonného. V první fázi se předloží cca $1/3 (\text{NH}_4)_2\text{S}$ a v dalším průběhu 3 až 4 hodin, zbývajících množství sirníku amonného. Průběh reakce se sleduje tenkovrstvou chromatografií. Přidávkou vodného roztoku čpavku je v závěru reakční doby upraveno doreagování 2,6-dichlorbenzonitrilu. Po skončení reakce se reakční směs ochladí na 15°C a naleje se do ledové vody. Vzniklá bílá sraženina se rozmíchá a pak se filtruje na nuči. Produkt na nuči se promyje studenou vodou a potom se suší cca 4 h při 90°C .

Matečný filtrát a první promývací voda se spojí a použijí se k vysrážení 2,6-dichlorthiobenzamidu z reakční směsi v následující operaci jeho přípravy. Z rezultujícího matečného filtrátu z této druhé operace se nejprve oddestiluje voda a pak vakuovou destilací dimetylformamidu anebo se tento odvodněný filtrát použije přímo (bez regenerace) jako vsádka dimetylformamidu v následující, tj. třetí operaci. Použití odvodněného filtrátu smí být pouze jednorázové, neboť při opakování zmíněného postupu může docházet ke kumulaci kolidní síry v produktu.

Proti dosud publikovaným způsobům přípravy 2,6-dichlor-thiobenzamidu se vyznačuje nový postup vyššími výtěžky (nad 85 %), k thioamidaci je používán technologicky výhodnější vodný roztok sirníku amonného, použitím dimetylformamidu jako rozpouštědla je eliminováno používání etylaminů jako katalyzátorů a je řešena regenerace použitého rozpouštědla z vodného filtrátu.

Přípravu 2,6-dichlorthiobenzamidu lze provádět v běžných násoadových reaktorech opatřených duplikátorem. Filtrace a promývání produktu na nuči nečiní potíže.

Následující příklady ilustrují provedení podle vynálezu.

P ř í k l a d 1

Do 2litrové Kellerovy baňky se předloží 172 g (1 mol) 2,6-dichlorbenzonitrilu a 516 g dimetylformamidu a za míchání při 50°C se rozpustí. Potom se teplota vsádky upraví na cca 40°C a zahájí se dávkování vodného roztoku sirníku amonného. Nejprve se přidá 150 ml $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ a pak v průběhu 3 až 4 h zbývajících 300 ml $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Reakce se kontroluje chromatograficky v soustavě benzen:aceton (6:1). Ke konci reakce se přidá ještě 60 ml čpavku a kontroluje se

doreagování reakční směsi. Pak se reakční směs ochladí na cca 15 až 20 °C a nalije se do 3 litrů ledové destilované vody. Sraženina 2,6-dichlorthiobenzamidu se odfiltruje a promyje se 2x 300 ml destilované vody. Výtěžek 173 g 2,6-dichlorthiobenzamidu (teplota tání 151 až 153 °C), tj. 83,95 %.

P ř í k l a d 2

2,6-dichlorthiobenzamid se připraví obdobným postupem jako v příkladu 1, reakční směs se ochladí na cca 15 °C a pak se nalije do 3 litrů na cca 15 °C vychlazeného matečného filtrátu z předchozí operace. Sraženina surového 2,6-dichlorthiobenzamidu se odfiltruje a produkt na filtru se promyje 2x 500 ml studené vody. Výtěžek 177 g 2,6-dichlorthiobenzamidu (teplota tání 152 až 153 °C), tj. 86 %.

Matečný filtrát se předloží do vařáku destilační jednotky a za atmosférického tlaku a v proudu dusíku (0,5 l/min) se oddestiluje voda a pak při vakuu 27 kPa se jímá regenerovaný dimethylformamid. Účinnost regenerace dimethylformamidu je cca 75 %. Destilační zbytek se likviduje spálením.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob přípravy 2,6-dichlorthiobenzamidu vyznačený tím, že se provádí thioamidace 2,6-dichlorbenzonitrilu v prostředí dimethylformamidu vodným roztokem sirníku amonného při teplotě 40 až 50 °C a v závěru reakční doby se přidává vodný roztok čpavku, přičemž se matečný filtrát po separaci produktu používá v následující operaci k vysrážení 2,6-dichlorthiobenzamidu a z nově získaného matečného filtrátu se destilací regeneruje dimethylformamid, popřípadě se matečný filtrát pouze odvodní a použije se jako vsádka dimethylformamidu v následující operaci.