



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(61) Дополнительное к авт. свид-ву -
(22) Заявлено 10.04.78 (21) 2600670/23-04
с присоединением заявки № -
(23) Приоритет -
Опубликовано 23.11.80, Бюллетень № 43
Дата опубликования описания 25.11.80

(11) 781202

(51) М. Кл.³

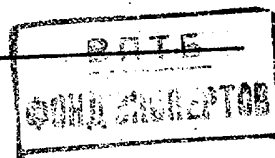
С 07 С 155/02
С 07 С 155/03

(53) УДК 547.496.
.1.07(088.8)

(72) Авторы
изобретения

П. П. Гнатюк, Г. А. Пестова, В. А. Малий, Т. И. Жукова
и С. В. Царенко

(71) Заявитель



(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ТИОКАРБАМАТОВ

Изобретение относится к усовершенствованному получению тиокарбаматов общей формулы I

где $R - O - \overset{S}{\underset{||}{C}} - NH - R^1$,
где R - алкил $C_2 - C_4$, нормального или изостроения;
 R^1 - алкил $C_1 - C_4$, алкил, фенил, циклогексил, оксиалкил $C_1 - C_2$, которые применяются в качестве полу-
продуктов в органическом синтезе, гербицидов, флотореагентов, присадок к смазочным маслам, пластификаторов и ускорителей вулканизации каучуков для приготовления различных эмульсий и лекарственных препаратов.

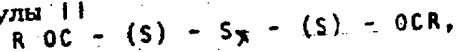
Известен способ получения тиокарбаматов путем ксантирования аминов S-эфирами ксантогеновых кислот при нагревании на водяной бане, после чего очищают целевой продукт, отгоняя в вакууме метилмеркаптан, образующийся как побочный продукт реакции [1].

Недостатком способа является низкое качество получаемого тиокарбамата (содержание основного вещества 50-90%), невысокий выход целевого продукта (до 80%), а также большие трудности в очистке готового продукта от образу-

ющихся меркаптанов, которые затрудняют его применение при флотации на обогатительных фабриках. Даже пробы высокой концентрации основного вещества (90%) тиокарбамата имеют отвратительный запах метилмеркаптана и по санитарным нормам неприменимы на обогатительных фабриках СССР. Кроме того, меркаптаны обладают активной меркаптогруппой, что способствует протеканию различного рода побочных реакций при использовании O-эфиров тиокарбаминовой кислоты в качестве полупродуктов органического синтеза. Отгонка меркаптана осуществляется сначала при атмосферном давлении, а потом в вакууме. Это усложняет технологию процесса, увеличивает его стационарность, создает необходимость использования дополнительного технологического оборудования.

Цель изобретения - упрощение способа.

Поставленная цель достигается путем получения тиокарбаматов общей формулы взаимодействием амина с производным ксантогеновой кислоты бис-(алкилксантоген) сульфидом общей формулы II



где R - имеет вышеуказанные значения,
 X - от 1 до 4,
в присутствии каталитических количеств уксусной кислоты.

Кроме того, используют уксусную кислоту в количестве 0,02-0,04 моль на моль бис-(алкилксантоген) сульфидов.

Процесс легко протекает при комнатной температуре или при нагревании, в органическом растворителе или в водной среде. Продолжительность реакции 30 мин, выход тиокарбаматов 94-99%.

Каталитические количества уксусной кислоты способствуют смещению равновесия реакции ксантилирования аминов в сторону образования тиокарбаматов, предотвращают получение в качестве побочных продуктов производных тиомочевины и гидролитическое разложение в процессе реакции бис-(алкилксантоген) сульфидов.

Синтезированные тиокарбаматы не содержат дурно пахнущих летучих примесей. Метод пригоден для ксантилирования первичных и вторичных алифатических аминов, оксисалкиламинов, анилина и его замещенных, аминов циклического ряда.

Пример 1. К 0,2 моль бутиламина в 50 мл воды прибавляют 0,1 моль бис-(изопропилксантоген) моносulfида и 0,004 моль уксусной кислоты, перемешивают 0,5 ч при 50-60°C. Отделяют масляный слой от воды и получают 33,0 г (94,0%) N-бутил-о-изопропилтиокарбамата.

Физико-химические свойства и результат анализа синтезированных веществ приведены в таблице.

Пример 2. К 0,2 моль п-оксиметиланилина в 50 мл спирта прибавляют 0,1 моль бис-(изопропилксантоген) моносulfида, 0,00416 моль уксусной кислоты и перемешивают при комнатной температуре 40 мин. Реакционную массу охлаждают до 0°C и отфильтровывают 21,4 г (95,1%) N-оксиметил-о-изопропилтиокарбамата.

Пример 3. К 0,2 моль аллил-амина в 50 мл воды прибавляют 0,1 моль бис-(изопропилксантоген) моносulfида, 0,00416 моль уксусной кислоты и перемешивают 30 мин при 60-65°C. Отделяют масляный слой и получают 33,05 г (98,0%) N-аллил-о-бутилтиокарбамата.

Пример 4. К 0,2 моль циклогексиламина в 50 мл бензола прибавляют 0,1 моль бис-(этиленксантоген) моносulfида, 0,004 моль уксусной кис-

лоты и перемешивают при 50-60°C 30 мин. После удаления растворителя получают 35,6 г (96,15%) N-циклогексил-о-этилтиокарбамата.

Пример 5. К 0,4 моль метиламина в 75 мл воды прибавляют 0,1 моль бис-(изопропилксантоген) дисulfида, 0,002 моль уксусной кислоты и перемешивают при 70-80°C 30 мин. Реакционную массу фильтруют, отделяют масляный слой и получают 25,3 г (98,9%) N-метил-о-изопропилтиокарбамата.

Пример 6. К 0,2 моль этаноламина в 50 мл спирта при 3°C прибавляют 0,1 моль бис-(изоамилксантоген) дисulfида, 0,002 моль уксусной кислоты и перемешивают при этой же температуре 40 мин. После фильтрования и отгонки растворителя выделяют 35,63 г (94%) N-оксиэтил-о-изоамилтиокарбамата.

Пример 7. К 0,1 моль бис-(изопропилксантоген) дисulfида в 50 мл бензола при 18-22°C приливают 0,2 моль анилина в 25 мл бензола, 0,002 моль уксусной кислоты и ведут реакцию 40 мин при этой же температуре. Осадок серы отфильтровывают, охлаждают реакционную массу до 0°C и фильтрованием выделяют 37,2 г (95,5%) N-фенил-о-изопропилтиокарбамата.

Пример 8. Реакцию бис-(изопропилксантоген) трисульфидов с этиламиноом проводят как описано в примере 1. Получают 27,8 г (94,1%) N-этил-о-изопропилтиокарбамата.

Пример 9. Реакцию бис-(изопропилксантоген) трисульфидов с анилином проводят как описано в примере 2. Выделяют 35,5 г (91,1%) N-фенил-о-изопропилтиокарбамата.

Пример 10. Реакцию бис-(изопропилксантоген) тетрасulfидов с бутиламиноом проводят как описано в примере 1. Получают 33,82 г (95,0%) N-бутил-о-изопропилтиокарбамата.

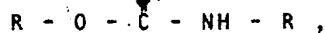
Пример 12. Реакцию бис-(этиленксантоген) тетрасulfидов с циклогексиламиноом проводят как описано в примере 4. Получают 36,2 г (96,7%) N-циклогексил-о-этилтиокарбамата.

Способ получения тиокарбаматов осуществляется при стехиометрических загрузках реагентов в минимальном количестве органического растворителя или воды при длительности процесса 30-40 мин. Выход готового продукта 94-99%. Получение продукта не требует сложного технологического оформления процесса. При синтезе выделение алкилмеркаптанов исключено.

R		R'	Т _{кип} , °C/мм, или Т _{пл} , °C	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Результаты анализа	
Изо-С ₃ Н ₇	С ₄ Н ₉		87/1	1,5025	0,9824	Найдено, %: S 18,39; вычислено, %: для С ₈ А ₇ NO ₅ S 18,39; Найдено, %: S 18,29; MR _D 52,66; вычислено, %: для MR _D 53,03.	
Изо-С ₃ Н ₇	СН ₃ O		96-96,5	-	-	t _{пл} 97°C	
Н-С ₃ Н ₇	Аллил		119-121/12	1,5120	1,018	t _{кип} 119-123°C	
С ₂ Н ₅	Циклогексил		49-50	-	-	t _{пл} 49-50°C	
Изо-С ₃ Н ₇	СН ₃		90-92/8	1,5051	1,0290	t _{кип} 90-91°C	
Изо-С ₃ Н ₇	С ₂ Н ₅ O		148-152/1	1,5150	1,0922	Найдено, %: S 16,47; MR _D 52,18. Вычислено, %: для С ₈ Н ₇ NO ₂ S; S%16,76; MR _D 52,81.	
Изо-С ₃ Н ₇	С ₆ Н ₅		84-85	-	-	t _{пл} 84-85°C	
Изо-С ₃ Н ₇	С ₂ Н ₅		96-98/8	1,5010	0,9954	t _{кип} 97-98°C	

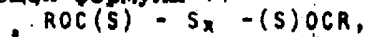
Формула изобретения

1. Способ получения тиокарбаматов общей формулы I



где R - алкил C_2-C_4 , нормального или изостроения;

R' - алкил C_1-C_4 , аллил, фенил, циклогенсил, оксиалкил C_1-C_2 путем взаимодействия аминов с производным ксантогеновой кислоты, отличающийся тем, что, с целью упрощения процесса, в качестве производного ксантогеновой кислоты используют бис-(алкилксантоген) сульфид общей формулы II



где R - имеет вышеназванные значения,

x - от 1 до 4,

и процесс ведут в присутствии каталитических количеств уксусной кислоты.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что уксусную кислоту используют в количестве 0,02-0,04 моль на моль бис-(алкилксантоген) сульфида.

10

Источники информации, принятые во внимание при экспертизе

1. Патент США № 3590996, кл. 209-166, опублик. 1971 (прототип).

15

Составитель В. Жидкова

Редактор Н. Кончицкая
Заказ 8185/21

Техред И. Асталов
Тираж 495

Корректор С. Щомак
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