



FEDERÁLNÍ ÚŘAD  
PRO VYNÁLEZY

# POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

267 501

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>  
C 07 D 277/74  
C 07 C 155/08  
C 07 D 513/04  
C 25 D 3/38

(21) PV 3069-86.B  
(22) Přihlášeno 28 04 86

(40) Zveřejněno 13 06 89  
(45) Vydáno 02 07 90

(75)  
Autor vynálezu

TOMAN JAROMÍR ing. CSo., PARDUBICE,  
HAVRÁNEK MILAN ing.,  
MATOUŠOVÁ ALENA ing., PŘELOUČ,  
ŠVEHLA PAVEL RNDr. CSo.,  
AUFART JAROSLAV ing., BRNO

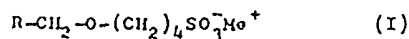
(54)

Dithioderiváty O-karbamoylmethyl-4-hydro-  
xybutansulfonové kyseliny a způsob jejich  
přípravy

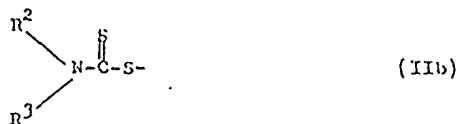
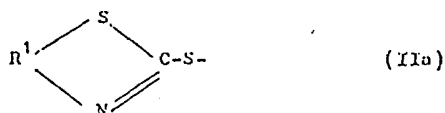
(57) Jedná se o látky obecného vzorce  
 $R-CH_2-O-(CH_2)_4SO_3^-Me^+$ , kde Me je sodík,  
draslík nebo vodík a R je zbytek obec-  
ného vzorce IIa  $R^1-S-N=C-S-$  nebo IIb  
 $R^2R^3N-C=S-S-$ , ve kterém  $R^1$  je o-disub-  
stituované aromatické jádro s počtem  
atomů uhlíku 6 až 20 nebo heteroaroma-  
tické jádro s počtem uhlíků 3 až 10  
a  $R^2$  a  $R^3$  jsou stejné nebo různé alky-  
lové zbytky o počtu atomů uhlíku 1 až  
6 nebo vodík. Jsou to nově nalezené  
látky, které je možné izolovat odpaře-  
ním nebo přímo užít ve formě reakčního  
roztoku jako přísada do galvanických  
mědicích kyselých lázní.

Vynález se týká dithioderivátů 0-karbamoylmethyl-4-hydroxybutansulfonové kyseliny a způsobu jejich přípravy.

Byly nalezeny nové látky obecného vzorce I



kde Me je sodík, draslík nebo vodík a R je zbytek obecného vzorce IIa nebo IIb



ve kterém  $R^1$  je o-disubstituované aromatické jádro s počtem atomů uhlíku 6 až 20 nebo heteroaromatické jádro s počtem uhlíků 3 až 10, sírou, dusíkem nebo kyslíkem obsahující případně halo-, nitro-, sulfo-, hydroxy-, amino-, a/nebo merkaptoskupiny nebo alkylen o počtu atomů uhlíku 2 až 20,  $R^2$ ,  $R^3$ , jsou stejná nebo různá alkylové zbytky o počtu atomů uhlíku 1 až 6 nebo vodík.

Uvedené látky dosud nebyly v literatuře popsány. Jsou známy pouze obdobné deriváty 4-hydroxypropan-sulfonové kyseliny, jejichž syntéza vyžaduje užití vysoce karcinogenního 1,3-propan-sulfonu, což je technicky neúnosné. Proto bylo hledáno, zda obdobné účinky (lečtící přísada do kyselin, galvanických mědicích lázní) nemají i deriváty získané z nekanonogenního 1,4-butansulfonu.

Podstata způsobu výroby dithioderivátů 0-karbamoyl-4-hydroxybutansulfonových kyselin podle vynálezu spočívá v tom, že se na dithioderiváty obecného vzorce R-H nebo R-R, kde R je radikál obecného vzorce IIa nebo IIb působí v přítomnosti báze 1,4-butansulfonem, popřípadě i formaldehydem ve vodě a/nebo alifatickém alkoholu s počtem atomů uhlíků 1 až 6 při teplotě 10 až 120 °C po dobu 0,05 až 5 hodin.

Tyto látky jsou pevné, bílé sloučeniny amorfního charakteru, které lze jen velmi nedokonalě krystalovat z etanolu. Kyselinu nelze izolovat v čistém stavu, soli lze z roztoku po odpaření izolovat a stanovit například infračervenými spektry nebo pomocí NMR spektry. Jsou netavitelné a necharakterizovatelné běžnými metodami.

Jako výchozí látky slouží buď tetraalkylthiuramdisulfid, dialkyldithiokarbamová kyselina či její soli, v případě dialkyldithiokarbamové kyseliny reakcí v oxidačním prostředí může tetraalkylthiuramdisulfid intermediálně vznikat a ihned dále reagovat. Derivátem dithiokarbamové kyseliny je i 2-merkaptobenzthiazol, který může analogicky reagovat. Reakce probíhá v přítomnosti hydroxylových iontů ve vodném nebo vodněalkoholickém prostředí. Produkt může být buď izolován opatrným odpařením nebo i přímo užit ve formě reakčního roztoku jako přísada do galvanických mědicích kyseliných lázní.

#### Příklad 1

72 g N,N',N''-tetramethylthiuramdisulfidu se smíchá se 100 ml etanolu, 2 l vody a 25 g hydroxidu sodného a míchá se 3 hodiny při teplotě 40 °C. Pak se přidá postupně 28 g formaldehydu a 82 g 1,4-butansulfonu a zduřívá se na 100 °C jednu hodinu. Vzniklý roztok 0-(N,N-dimethyldithiokarbamoylmethyl)-4-hydroxybutansulfonanu sodného,

## Příklad 2

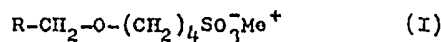
100 g 2-merkaptobenzthiazolu se smíchá s 1,5 l vody, 25 g hydroxidu sodného a míchá se při teplotě 45 °C 2 hodiny. Pak se přidá postupně 20 g paraformaldehydu a 82 g 1,4-butansulfonu a zahřívá se 30 minut na 90 °C. Vzniklý roztok O-(S-2-merkaptobenzthiazolylmethyl)-4-hydroxybutansulfonanu sodného, který byl ve vakuu při teplotě 50 °C odpařen k suchu a odparek rozmíchán s malým množstvím studeného etanolu. Po sušení při 40 °C byl získán bílý, netavitelný prášek.

## Příklad 3

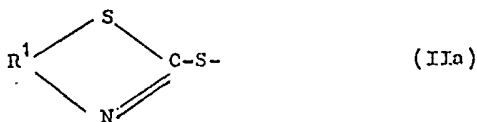
80 g N,N,N',N'-tetrahexylthiuramidisulfidu se smíchá se 1000 ml etanolu a 30 g hydroxidu sodného a míchá se 2,5 hodiny při teplotě 50 °C. Pak se přidají postupně 2 l vody, 23 g paraformaldehydu a 85 g 1,4-butansulfonu a zahřívá se 2 hodiny na 95 °C. Vzniklý roztok O-(N,N-diethyldithiokarbamoylmethyl)-4-hydroxybutansulfonanu sodného může být přímo dále užíván.

## P R Ě D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Dithioderiváty O-karbamoylmethyl-4-hydroxybutansulfonové kyseliny obecného vzorce I



kde Me je sodík, draslík nebo vodík a R je zbytek obecného vzorce IIa nebo IIb



ve kterém  $R^1$  je o-disubstituované aromatické jádro s počtem atomů uhlíku 6 až 20 nebo heteroaromatické jádro s počtem uhlíků 3 až 10, sírou, dusíkem nebo kyslíkem obsahující případně halo-, nitro-, sulfo-, hydroxy-, amino-, a/nebo merkaptoskupiny nebo alkylen o počtu atomů uhlíků 2 až 20,  $R^2$ ,  $R^3$ , jsou stejné nebo různé alkylové zbytky o počtu atomů uhlíků 1 až 6 nebo vodík.

2. Způsob výroby dithioderivátů O-karbamoyl-4-hydroxybutansulfonových kyselin vyznačující se tím, že se na dithioderiváty obecného vzorce R-H nebo R-R, kde R je radikál obecného vzorce IIa nebo IIb působí v přítomnosti báze 1,4-butansulfonem, popřípadě i formaldehydem ve vodě a/nebo alifatickém alkoholu s počtem atomů uhlíku 1 až 6 při teplotě 10 až 120 °C po dobu 0,05 až 5 hodin.