

# POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

196392  
(11) (B2)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

(22) Přihlášeno 11 10 77  
(21) (PV 6582-77)

(40) Zveřejněno 29 06 79

(45) Vydáno 15 03 83

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 07 C 155/02

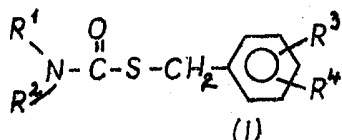
(72)  
Autor vynálezu

BORDÁS BARNA dr. dipl. chem., BUDAPEŠT, BALOGH KÁROLY dr. dipl. chem., MISKOLC, GÁL GUSZTÁV, SAJÓSZENTPÉTER, GREGA JÓZSEFNÉ dr. dipl. chem., MISKOLC, MATOLCSY GYÖRGY dr. dipl. chem., BUDAPEŠT, NAGY SÁNDOR dipl. chem., PINTÉR ZOLTÁN dr. dipl. ing., MISKOLC a VÁGÓ NÁNDOR, SAJÓBÁBONY (MLR)  
(73)  
Majitel patentu  
ÉSZAKMAGYARORSZÁGI VEGYIMŰVEK, SAJÓBÁBONY a  
NÖVÉNYVÉDELMI KUTATÓ INTÉZET, BUDAPEŠT (MLR)

(54) Způsob výroby substituovaných S-benzylesterů N,N-dialkylthiokarbamové kyseliny

1

Vynález se týká nového způsobu výroby S-benzylesteru thiokarbamové kyseliny obecného vzorce I



ve kterém  
substituenty mají následující význam:

R<sup>1</sup> je alkylová skupina s 1 až 4 atomy uhlíku,

R<sup>2</sup> alkylová skupina s 1 až 4 atomy uhlíku nebo cyklohexylová skupina, nebo

R<sup>1</sup> a R<sup>2</sup> tvoří spolu polymethylenovou skupinu se 4 až 6 atomy uhlíku,

R<sup>3</sup> a R<sup>4</sup> jsou vodík nebo chlor.

V popisu mají shora uvedené substituenty vždy uvedený význam.

S-Benzylestery thiokarbamové kyseliny, které se podle předloženého vynálezu vyrábějí novým způsobem, jsou dobře známé a aktivní herbicidně účinné látky. Známé způsoby výroby takovýchto sloučenin spočívají na třech základních metodách:

Podle DOS č. 2 019 491 a DOS č. 1 955 982 se odpovídající dialkylamin nechá reagovat v nepřítomnosti prostředku vázajícího ky-

2

seliny s fosgenem a získaný karbamoylchlorid se nechá reagovat v organickém rozpouštědle za bezvodých podmínek s natriumbenzylthiolátem, vyrobeným ze substituovaného benzthiolu a kovového sodíku.

Druhá metoda je blíže objasněna v DOS č. 1 817 662 a DOS č. 2 110 228 a dále ve francouzských patentech č. 1 328 112 a č. 2 078 728 a požadované S-benzylestery thiokarbamové kyseliny se vyrobí tím, že se odpovídající benzthiazol nechá zreagovat v organickém rozpouštědle s organickou bází, například v přítomnosti dialkylanilinu s fosgenem a získaný benzylthiokarbonylchlorid se nechá zreagovat v přítomnosti prostředku vázajícího kyseliny s odpovídajícím aminem.

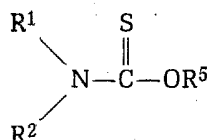
Podle třetí metody, vylíčené v sovětském autorském osvědčení č. 201 380 a francouzském patentu č. 2 078 728, se do roztoku odpovídajícího dialkylaminu zavádí za chlazení karbonylsulfid (COS), načež vznikne dialkylamonná sůl odpovídající dialkylthiokarbamové kyseliny, poslední se převede pomocí substituovaného benzylchloridu na požadovaný S-benzylester thiokarbamové kyseliny.

Uvedené metody vykazují četné nedostatky. Podle první a druhé metody se má po-

užívat jedovatý plyn fosgen za bezvodých podmínek. Fosgen ale snadno hydrolyzuje a vznikající kyselina chlorovodíková znamená značné nebezpečí koroze. Z tohoto důvodu se musí dodržovat přísná bezpečnostní opatření a ochranná opatření proti úrazu a k tomu ještě používat drahá a proti korozi odolná zařízení. Dále je nutné používat velká množství kovového sodíku, v průmyslovém měřítku uzavřený technologický systém a specifickou techniku. Třetí metoda není vzhledem ke zdoluhavé výrobě karbonsulfidu v průmyslové praxi rozšířena.

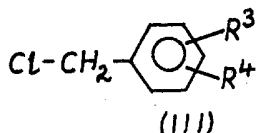
Úlohou vynálezu bylo vypracování jednoduché metody, kterou lze provádět za příznivějších podmínek. S překvapením bylo zjištěno, že se S-benzylestery thiokarbamové kyseliny mohou vyrábět za velmi výhodných podmínek a s dobrými výtěžky, jestliže se odpovídající O-alkylestery thiokarbamové kyseliny nechají zreagovat se substituovaným benzylchloridem.

Podle vynálezu se O-alkylestery thiokarbamové kyseliny obecného vzorce II



(II)

a benzylchloridy obecného vzorce III



nechají zreagovat v rozpouštědle v přítomnosti nebo nepřítomnosti chloridu dvojmocného kovu ze II., III. nebo IV. skupiny periodického systému, s výhodou chloridu kadmátého, chloridu barnátého, chloridu zinečnatého, chloridu cínatého, chloridu železnatého nebo chloridu měďnatého, jako katalyzátoru, při reakčních teplotách v rozmezí 80 až 200 °C, načež se odštěpí alkylchlorid obecného vzorce IV



(IV)

a utvoří se S-benzylester thiokarbamové kyseliny obecného vzorce I. Ve vzorcích II a IV znamená  $R^5$  alkylovou skupinu s 1 až 3 atomy uhlíku. Bez použití katalyzátoru se reakce provádí při 170 až 180 °C s dostatečnou rychlostí. Jestliže se naproti tomu použije 3 až 7 % chloridu dvojmocného kovu jako katalyzátoru, počítáno na celkové množství reakční směsi, pak proběhne reakce již okolo 100 °C během 2 až 3 hodin. Reakce se může uskutečnit pomocí bezprostřední reakce reakčních složek nebo po-

užitím vhodného rozpouštědla, s výhodou toluenu v přítomnosti nebo za nepřítomnosti katalyzátoru.

V průběhu reakce nedochází k žádnému významnějšímu rozkladu a k žádným vedlejším reakcím, reakční směsi jsou všeobecně bleděžluté. Během reakce se uvolní alkylchlorid, například ethylchlorid a vše z reakční směsi. Na konci reakce se z reakční směsi oddělí viskózní produkt, který odpovídá úměrně množství 7 až 10 % množství výchozí směsi, tento se může buď oddělit, nebo po proběhnutí reakce a zpracování aktivním uhlím se může odfiltrovat. Po oddělení se surový produkt nebo jeho roztok promyje s výhodou vodou a promytý produkt se vysuší.

Čistota surového produktu se určuje pomocí plynové chromatografie a činí všeobecně více než 90 % a hodí se bezprostředně pro výrobu ochranných prostředků pro rostliny. Tímto způsobem se může vypustit destilace vysokovroucích sloučenin.

Jestliže se vyrobí způsobem podle vynálezu nejlepší herbicid pro rýži, S-(4-chlorbenzyl)ester N,N-diethylthiokarbamové kyseliny, pak se získá surový produkt s 97% čistotou a tento odpovídá na základě hmotnosti produktu 88% výtěžku. Známými způsoby byla tatáž sloučenina vyrobena s výtěžkem 78 až 79,8 % (DOS č. 2 019 491 a č. 1 817 662).

Jestliže se reakce provádí v organickém rozpouštědle, například toluenu, tak se vyrobený produkt zpracuje jednoduchým zpracováním reakční směsi (čištěním aktivním uhlím, filtrační promytím vodou, sušením) bezprostředně na emulzní koncentrát, který slouží jako ochranný prostředek pro rostliny.

Substituované O-alkylestery thiokarbamové kyseliny používané podle vynálezu jako výchozí látky jsou známé sloučeniny. Výroba výchozích látek je blíže vysvětlena například v US patentu č. 3 224 863.

Při způsobu podle vynálezu se vychází ze substituovaných benzylchloridů, zatímco výchozí látky, používané při známých způsobech, benzthiazoly, se musí nejdříve vyrobít z odpovídajících benzylchloridů.

Vynález umožňuje odstranění nejčastějších nedostatků známých metod. Způsob podle vynálezu nepotřebuje žádný fosgen (karbonylchlorid), nevynořují se žádné problémy se vznikem koroze v důsledku tvorby kyseliny chlorovodíkové, ušetří se jinak nezbytná bezpečnostně technická opatření a použití odpovídajících nákladných zařízení, přičemž způsob podle vynálezu se může provádět za mírných podmínek. Tím se zjednoduší technologie a sníží se investiční náklady a náklady s udržením chodu provozu.

Výtěžek způsobu podle vynálezu se pohybuje okolo 80 až 90 %. Výtěžek známých způsobů kolísá podle známých patentů v rozmezí 78 až 98 %. Podle toho je v jed-

notlivých případech výtěžek známých způsobů vyšší, v jiných případech je ale vyšší výtěžek způsobu podle vynálezu. U nového způsobu jsou ale jiné přednosti, které významně usnadňují provádění.

Vynález bude dále blíže vysvětlen pomocí příkladů provedení.

#### Příklad 1

S-(4-chlorbenzyl)ester N,N-diethylthiokarbamové kyseliny

80,5 g (0,5 molu) O-ethylesteru N,N-diethylthiokarbamové kyseliny se rozpustí ve 170 ml toluenu. Roztok se doplní 80,5 g (0,5 molem) 4-chlorbenzylchloridu a 7,5 g bezvodého chloridu zinečnatého a tři hodiny vaří pod zpětným tokem. Během reakce uniká z reakční směsi za bouřlivého varu ethylchlorid, 10 minut před ukončením varu se ke směsi přidá 6 g aktivního uhlí, reakční směs se ochladí a zfiltruje. Toluén se za udržování vodní lázně na 80 °C, oddestiluje ve vakuu. Získá se 117,5 g bledě-žlutého oleje, čistota tohoto produktu činí podle zjištění plynovou chromatografií 97 procent, výtěžek 91 %. Výtěžek čistěného produktu činí 88 %. Surový produkt se čistí vakuovou destilací. Množství hlavní frakce je 10,98 g, výtěžek 86 %. Teplota varu při 266,6 Pa je 150 až 152 °C.

#### Příklad 2

S-Benzylester N,N-diethylthiokarbamové kyseliny

52,2 g (0,2 molu) O-ethylesteru N,N-diethylthiokarbamové kyseliny a 38,0 g (34,4 ml, 0,3 molu) benzylchloridu se vaří dvě hodiny pod zpětným tokem. Vznikající ethylchlorid uniká za bouřlivého varu. Reakční směs se destiluje za pomoci vakua vodní vývěvy a přebytek benzylchloridu se získá zpět. Po destilaci destilačního zbytku se získá 38,4 g vpředu uvedené sloučeniny s výtěžkem 86 %. Teplota varu při 199,98 Pa je 132 až 134 °C.

#### Příklad 3

S-Benzylester N,N-dipropylthiokarbamové kyseliny

75,6 g (0,4 molu) O-ethylesteru N,N-dipropylthiokarbamové kyseliny se rozpustí ve 100 ml toluenu. K roztoku se přidá 52,5 gramu (0,4 molu) benzylchloridu a 2,5 g bezvodého chloridu zinečnatého a směs se vaří tři hodiny pod zpětným chladičem. Potom se směs zpracuje 3 g aktivního uhlí, zfiltruje, filtrát se promyje dvakrát vždy 50 ml vody, vysuší síranem hořečnatým a odpaří a zbytek se oddestiluje při 266,6 Pa a 128 až 130 °C. Získá se 77,2 g shora uvedené sloučeniny s výtěžkem 77 %.

#### Příklad 4

Benzylester N,N-pentamethylthiokarbamové kyseliny

K roztoku 51,9 g (0,3 molu) O-ethylesteru N,N-pentamethylthiokarbamové kyseliny ve 140 ml toluenu se přidá 38,0 g (34,4 ml, 0,3 molu) benzylchloridu a 6 g chloridu zinečnatého a směs se vaří tři hodiny pod zpětným tokem. Na konci vaření se ke směsi přidá 5 g aktivního uhlí, potom se zfiltruje, filtrát se promyje dvakrát vždy 50 ml vody, vysuší se bezvodým síranem sodným a odpaří. Destilační zbytek se destiluje při 266 Pa a 131 až 134 °C. Získá se 57,7 g shora uvedené sloučeniny a výtěžek je 81 %.

#### Příklad 5

S-(4-Chlorbenzyl)ester N,N-diethylthiokarbamové kyseliny

64,6 g (0,4 molu) O-ethylesteru N,N-diethylthiokarbamové kyseliny se rozpustí ve 120 ml toluenu a k roztoku se přidá 64,4 g (0,4 molu) 4-chlorbenzylchloridu a 4,5 g chloridu železnatého.

Reakční směs se vaří dvě hodiny pod zpětným chladičem, po vaření se směs zpracuje 5 g aktivního uhlí a zfiltruje. Toluén se oddestiluje na vodní lázni, udržované na 80 °C. Získá se 72,4 g žlutohnědého oleje, který se čistí vakuovou destilací. Hmotnost hlavní frakce je 70,0 g, výtěžek 68 %. Teplota varu je při 266,6 Pa 150 až 152 °C.

#### Příklad 6

Opakuje se příklad 5 s tím rozdílem, že se jako katalyzátor přidá ke směsi 4,5 g chloridu měďnatého, množství hlavní frakce po vakuovém oddestilování rozpouštědla činí 76,3 g. Výtěžek je 75 %.

#### Příklad 7

Postupuje se identicky jako v příkladu 5, s tím rozdílem, že se jako katalyzátor použije 4,0 g chloridu zinečnatého. Rozpouštědlo se oddestiluje ve vakuu a množství hlavní frakce při destilaci zbytku je 67,8 g. Výtěžek je 66,5 %.

#### Příklad 8

Postupuje se identicky s příkladem 5 pouze s tím rozdílem, že se jako katalyzátor použije 5,0 g chloridu barnatého. Rozpouštědlo se oddestiluje ve vakuu a množství hlavní frakce při destilaci zbytku je 61,2 g. Výtěžek je 60 %.

#### Příklad 9

V kulaté baňce, opatřené zpětným chladi-

čem a teploměrem se předem připraví směs 80,5 g (0,5 molu) O-ethylesteru N,N-diethylthiokarbamové kyseliny a 80,5 g (0,5 molu) 4-chlorbenzylchloridu. K této směsi se přidá 1,6 g bezvodého chloridu kademnatého a směs se udržuje jednu hodinu při 120 až 130 °C. Ethylchlorid uniká během reakce za bouřlivého varu z reakční směsi. Na konci reakce se chlorid kademnatý odfiltruje. Získaný surový produkt je bleděžlutý olej. Hmotnost je 122,8 g, výtěžek 96 %.

#### Příklad 10

V kulaté baňce opatřené zpětným chladičem a teploměrem se předloží 21,5 g (0,1 molu) O-ethylesteru ethylcyklohexylthio-

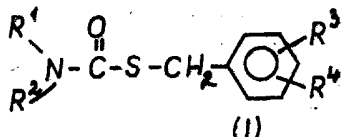
karbamové kyseliny. Potom se přidá 16,1 g (0,1 molu) p-chlorbenzylchloridu a 1,5 g chloridu kademnatého. Směs se za míchání zahřívá dvě hodiny na 160 °C. Po ukončení reakce se směs nechá vychladnout a chlorid kademnatý se odfiltruje. Získá se 25 g žlutého oleje ve výtěžku 80 %. Index lomu produktu při 25 °C  $n_D = 1,5663$ .

#### Příklad 11

Postupuje se podle příkladu 10 s tím rozdílem, že se reakce provádí s 19,8 g (0,1 molu) 3,4-dichlorbenzylchlorid. Vznikne žlutý olej, jehož množství činí 28 g. Výtěžek je 80 %. Index lomu při 25 °C  $n_D = 1,5810$ .

### PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob výroby substituovaných S-benzylesterů N,N-dialkylthiokarbamové kyseliny obecného vzorce I



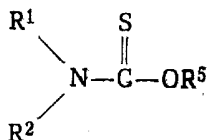
kde znamenají

$R^1$  alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku,

$R^2$  alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku nebo cyklohexylovou skupinu, nebo

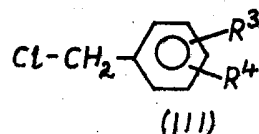
$R^1$ ,  $R^2$  společně tvoří polymethylenovou skupinu se 4 až 6 atomy uhlíku,

$R^3$ ,  $R^4$  je vodík nebo chlor, vyznačující se tím, že se O-alkylester thio-karbamové kyseliny obecného vzorce II



kde

$R^1$  a  $R^2$  mají shora uvedený význam a  $R^5$  znamená alkylovou skupinu s 1 až 3 atomy uhlíku, nechá zreagovat popřípadě v přítomnosti halogenidu dvojmocného kovu ze II., III. nebo IV. skupiny periodického systému, s výhodou chloridu kademnatého, barnatého, zinečnatého, cínatého, železnatého nebo měďnatého, jako katalyzátoru, a inertního organického rozpouštědla, při reakčních teplotách v rozmezí 80 až 200 °C podle použitého rozpouštědla, s benzylchloridem obecného vzorce III



kde

$R^3$ ,  $R^4$  mají shora uvedený význam.