



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

207480  
(11) (B2)

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

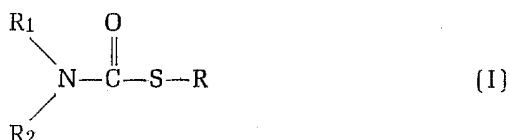
(22) Přihlášeno 01 09 77  
(21) (PV 5707-77)  
(32) (31) (33) Právo přednosti od 03 09 76  
(720284) Spojené státy americké  
(40) Zveřejněno 15 09 83  
(45) Vydáno 15 02 84

(72)  
Autor vynálezu PITT HAROLD MAHONRAI, LAFAYETTE (Sp. st. a.)  
(73)  
Majitel patentu STAUFFER CHEMICAL COMPANY, WESTPORT (Sp. st. a.)

## (54) Způsob přípravy esterů thiokarbamových kyselin

1

Vynález se týká způsobu přípravy esterů thiokarbamových kyselin obecného vzorce I,



ve kterém znamená

R znamená alkylovou skupinu obsahující 1 až 12 atomů uhlíku, a

R<sub>1</sub> a R<sub>2</sub> buďto jsou samostatně alkylové skupiny obsahující 1 až 12 atomů uhlíku, nebo společně tvoří alkylenovou skupinu obsahující 2 až 6 atomů uhlíku.

Estery thiokarbamových kyselin mají mnoho různých druhů použití. Některé z nich se používají jako účinné herbicidní prostředky, jiné jsou účinné při inhibování růstu mikroorganismů, jako jsou například bakterie, a další jsou účinnými insekticidními prostředky. V dalším bude uvedeno několik postupů, které představují dosud známé způsoby výroby těchto sloučenin.

V postupu podle patentu Spojených států amerických č. 2 983 747 se používá chloridu zinečnatého jako katalyzátoru při při-

2

mé reakci karbamoylchloridů s merkaptany, přičemž se podle tohoto postupu získávají různé estery kyseliny karbamové. I když je možno tuto reakci provádět bez použití rozpouštědla, v případě, kdy se toto rozpouštědlo použije, je potom nutno použít rozpouštědlo, které je inertní k uvedenému katalyzátoru, jako například organické rozpouštědlo.

V patentu Spojených států amerických č. 2 913 327 je uveden způsob přípravy sodné soli merkaptanu, přičemž potom následuje reakce karbamoylchloridu s touto solí v přítomnosti rozpouštědla. Použití sodné soli merkaptanu znamená ovšem problém s filtrováním pevných látek a s manipulováním s uvedenými látkami. V tomto postupu se používá rozpouštědla, jak již bylo uvedeno, přičemž toto použití snižuje kapacitu reaktoru. Kromě toho je nutno poznamenat, že regenerování rozpouštědla může způsobovat potíže. Dále zde nastává při provádění tohoto postupu problém s odváděním vodíku, neboť se tento vodík uvolňuje během přípravy sodné soli merkaptanu.

Postup podle patentu Spojených států amerických č. 3 133 947 se týká způsobu přípravy esterů thiokarbamových kyselin, přičemž tento postup zahrnuje reakci se-

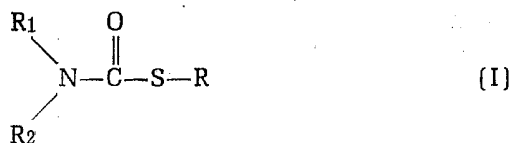
kundárního nebo primárního aminu s karbonylsulfidem v přítomnosti bazické sloučeniny, přičemž touto sloučeninou může být jakýkoliv amin včetně terciárního aminu, a potom reaguje takto vzniklý přechodný produkt s organickým sulfátem, jako je například dialkylsulfát nebo diallylsulfát. Tento způsob je nevýhodný z toho důvodu, že vyžaduje speciální zařízení na manipulování s plynem, kterého je potřeba pro přidávání karbonylsulfidu. Kromě toho náklady navíc na alkylsulfát jsou ztrátové, což zvyšuje celkové výdaje na uvedený postup.

Patent Spojených států amerických č. 3 836 524 je zaměřen na způsob přípravy esterů thiokarbamových kyselin, přičemž při tomto postupu se do reakce uvádí karbamoylchlorid s merkaptanem v přítomnosti vodného roztoku hydroxidu. Tento postup vyžaduje intenzivní míchání za účelem vytvoření velké mezifázové plochy mezi oběma uvedenými kapalnými fázemi, a rovněž vyžaduje vysokou koncentraci hydroxidu za účelem dosažení požadované konverze a čistoty produktu.

Vzhledem k potížím a nevýhodám uvedeným u postupů náležících do dosavadního stavu techniky, které jsou uvedeny shora, si klade předmětný vynález za cíl vyvinout postup přípravy esterů thiokarbamových kyselin, přičemž tento postup by probíhal s vysokými výtěžky produktu a rovněž by bylo dosaženo úspor na výchozích látkách a provozním zařízení.

Dalším cílem postupu podle vynálezu je novým způsobem využít mezifázového katalyzátoru při zvyšování rychlosti průběhu reakce mezi karbamoylchloridem a merkaptanem v přítomnosti vodného roztoku hydroxidu alkalického kovu za účelem přípravy esteru thiokarbamové kyseliny.

Podstata způsobu přípravy esterů thiokarbamové kyseliny obecného vzorce I,



ve kterém znamená

R alkylovou skupinu obsahující 1 až 12 atomů uhlíku a

R<sub>1</sub> a R<sub>2</sub> buďto jsou samostatně alkylové skupiny obsahující 1 až 12 atomů uhlíku, nebo společně tvoří alkylenovou skupinu obsahující 2 až 6 atomů uhlíku, reakcí karbamoylchloridu obecného vzorce II,



kde

R<sub>1</sub> a R<sub>2</sub> mají již shora uvedený význam, s merkaptanem obecného vzorce III,



kde

R má již shora uvedený význam, v přítomnosti hydroxidu alkalického kovu při teplotě pohybující se v rozmezí od 10 do 100 °C, spočívá v tom, že se reakce provádí v přítomnosti mezifázového katalyzátoru obecného vzorce IV,



ve kterém znamená

R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> a R<sub>6</sub> samostatně benzylovou skupinu, alkylovou skupinu obsahující 1 až 25 atomů uhlíku nebo alkenylovou skupinu obsahující 2 až 25 atomů uhlíku, a

M je buďto dusík nebo fosfor, v množství pohybujícím se v rozmezí od 0,2 do 5 % hmotnostních, přičemž potom následuje získání esteru thiokarbamové kyseliny z organické fáze.

Ve výhodném provedení postupu podle vynálezu se uvedený mezifázový katalyzátor vybere ze skupiny zahrnující tetra-n-butylfosfoniumchlorid, hexadecyltributylfosfoniumbromid, benzyltriethylamoniumchlorid, benzyltriethylamoniumbromid, trikaprylylmethylamoniumchlorid, a dimethyldicocoamoniumchlorid.

Výhodné je rovněž provedení, podle kterého je mezifázový katalyzátor přítomen v množství pohybujícím se v rozmezí od 0,5 do 1,0 % hmotnostního.

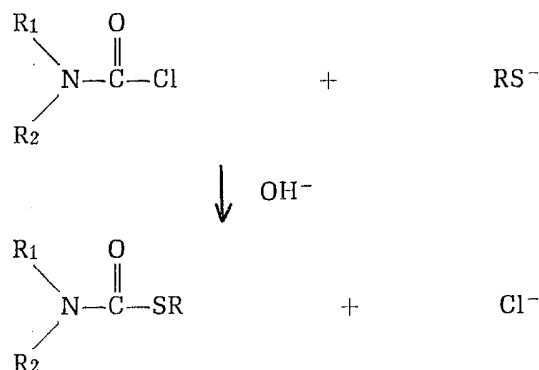
Výhody postupu podle vynálezu oproti dosavadnímu stavu techniky, přičemž za nejbližší postup je možno považovat postup podle patentu Spojených států amerických č. 3 836 524, jsou následující:

- s mnohem menší koncentrací hydroxidu alkalického kovu se dosáhne téže konverze a čistoty,
- s nižším přebytkem merkaptanu, vzhledem ke karbamoylchloridu, se dosáhne stejné konverze,
- vyžaduje se nižšího stupně míchání, a
- reakční doba je značně snížena.

Mezifázové katalyzátory jsou známy z hlediska své schopnosti promotovat reakce mezi reakčními složkami, které jsou přítomny v oddělených, ale styčných fázích, přičemž převádějí jednu reakční složku mezi fázovým povrchem. Použití mezifázových katalyzátorů při alkyhalogenidových substitučních reakcích, při dichlorcyklopropanacích alkenů, při oxidaci alkenů a při jiných dalších reakcích je známo z J. Am. Soc., C. M. Starks, 93 (1), 195—199 (1977). Další použití uvádí W. P. Weber, G. W. Gokel a I. K. Ugi v Agnew Chem. Internat.

Edit. 11 (6), 530–531 (1972), H. E. Hennis, L. E. Thompson a J. P. Long v I and EC Prod. Res. and Rev. 7 (2), 96–101 (1968) a patent Velké Británie č. 1 227 144.

Všeobecně je možno uvést, že pro provádění postupu podle vynálezu je možno použít jakéhokoliv merkaptanu nebo karbamoylchloridu. Uvedenou reakci je možno znázornit následujícím schématem:



ve kterém jako příklad uvedených merkaptanů a karbamoylchloridů, které je možno použít při provádění postupu podle vynálezu, je možno uvést sloučeniny, ve kterých představuje:

R alkylovou skupinu obsahující 1 až 12 atomů uhlíku včetně, přičemž ve výhodném provedení je to alkylová skupina, substituovaná chlorem nebo bromem,

alkylthioalkylenovou skupinu obsahující celkově 2 až 10 atomů uhlíku včetně,

alkoxyalkylenovou skupinu obsahující celkově 2 až 10 atomů uhlíku včetně,

cykloalkylovou skupinu obsahující 3 až 7 atomů uhlíku včetně,

alkenylovou skupinu, která má alespoň jednu dvojnou vazbu a obsahuje 2 až 8 atomů uhlíku včetně,

alkinylovou skupinu, která má alespoň jednu trojnou vazbu a obsahuje 3 až 6 atomů uhlíku včetně, jako je například izobutylová skupina, 3-methyl-1-butin-3-ylová skupina,

fenylovou skupinu,

naftylovou skupinu,

benzylovou skupinu,

α-alkylbenzylovou skupinu, ve které alkylová část obsahuje 1 až 4 atomy uhlíku včetně,

substituovanou fenylovou skupinu, ve které uvedeným substituentem je alkoxy skupina obsahující 1 až 4 atomy uhlíku včetně, nitroskupina, chlor, trifluormethylová skupina, například je to o-methoxyskupina, m-butoxyskupina, p-nitroskupina, 3,4-dinitroskupina, 2,4-dinitroskupina,

substituovanou naftylovou skupinu, ve které uvedeným substituentem je alkoxy skupina, nitroskupina, chlor, brom, trifluormethylová skupina,

halogenalkenylovou skupinu, ve které alkenylová část obsahuje 2 až 6 atomů uhlíku včetně, a uvedeným halogenem je chlor,

brom, jod nebo fluor, například: 2,3-dichlorallylová skupina, 3,4,4-trichlor-3-butenylová skupina, 2-bromallylová skupina a podobně,

cyklohexenylovou skupinu,

substituovanou benzylovou skupinu, přičemž uvedeným substituentem může být například chlor, brom, fluor, methyl-p-methylová skupina, o-methylová skupina, 2,4-dimethylová skupina, 2,6-dimethylová skupina, 2,4-dichlorová skupina, 3,4-dichlorová skupina, aryl, aryl, aryltrichlorová skupina, 5-chlor-2-methoxy skupina, nitro skupina, alkoxykarbonylovou skupinu obsahující 2 až 8 atomů uhlíku včetně,

fenylthioethylovou skupinu,

fenyloxyethylovou skupinu,

pyrimidylovou skupinu,

pyridylovou skupinu,

indazolylovou skupinu,

chinolylovou skupinu,

izochinolylovou skupinu,

furylovou skupinu, a

dibenzofurylovou skupinu,

R<sub>1</sub> a R<sub>2</sub> představují nezávisle:

alkylovou skupinu obsahující 1 až 12 atomů uhlíku včetně,

alkenylovou skupinu obsahující alespoň jednu dvojnou vazbu a obsahující 2 až 8 atomů uhlíku včetně,

halogenalkylovou skupinu obsahující 1 až 12 atomů uhlíku včetně, přičemž uvedeným halogenem může být chlor, fluor nebo brom,

alkylovou skupinu substituovanou kyanovou skupinou, přičemž uvedená alkylová skupina obsahuje 2 až 6 atomů uhlíku včetně,

alkinylovou skupinu, která má alespoň jednu trojnou vazbu a obsahuje 3 až 6 atomů uhlíku včetně, například: propargylová skupina, izobutylová skupina a podobně,

cyklohexenylovou skupinu,

halogenalkenylovou skupinu obsahující 2 až 8 atomů uhlíku včetně, přičemž uvedeným halogenem je chlor, fluor nebo brom,

benzylovou skupinu,

substituovanou benzylovou skupinu, přičemž uvedenými substituenty jsou například chlor, nižší alkoxy skupina obsahující 1 až 4 atomy uhlíku včetně, kyanoskupina, nitroskupina a trifluormethylová skupina,

halogenalkoxy skupinu obsahující 1 až 8 atomů uhlíku včetně, přičemž uvedeným halogenem je chlor, fluor nebo brom,

alkoxy skupinu, obsahující 1 až 8 atomů uhlíku včetně,

alkenyloxy skupinu obsahující alespoň jednu dvojnou vazbu a dále obsahující 2 až 8 atomů uhlíku včetně,

nitroalkoxy skupinu, obsahující 1 až 6 atomů uhlíku včetně,

fenylovou skupinu,

substituovanou fenylovou skupinu, přičemž uvedenými substituenty mohou být například: chlor, brom, nitroskupina obsahující

1 až 4 atomů uhlíku včetně, fenylová skupina a podobně,

alkylovou skupinu substituovanou fenoxyskupinou, přičemž uvedená alkylová skupina obsahuje 1 až 4 atomy uhlíku včetně, naftylovou skupinu,

furfurylovou skupinu,

tetrahydrofurfurylovou skupinu,

cykloalkylovou skupinu, obsahující 3 až 7 atomů uhlíku včetně,

heterocyklické skupiny obsahující kyslík, dusík nebo síru, jako jsou například: pyridylová skupina, thienylová skupina, furylová skupina, pyranlylová skupina, pyrimidinyllová skupina, indolylová skupina, chinolylová skupina, izothiazolylová skupina, piperidylová skupina, piperazinylová skupina, morfolinylová skupina a podobně, pyridylovou skupinu substituovanou alkylovou skupinou, přičemž uvedená alkylová skupina obsahuje 1 až 4 atomy uhlíku včetně, a

R<sub>1</sub> a R<sub>2</sub> spojeny dohromady s dusíkem, ke kterému jsou připojeny, představují heterocyklickou skupinu, například pyrrolovou skupinu, pyrrolidylovou skupinu, pyrazolylovou skupinu, pyrazolinylovou skupinu, piperidinylovou skupinu, imidazolylovou skupinu, indolylovou skupinu, β-methylindolylovou skupinu, aziridinylovou skupinu, karbazolylovou skupinu, morfolinylovou skupinu, 3-azabicyklo-[3,2,2]-nonanylskupinu, polyalkyleniminovou skupinu obsahující 3 až 6 atomů uhlíku včetně, piperidinovou skupinu substituovanou alkylovou skupinou, například 5-ethyl-2-methylpiperidin.

Jak již bylo uvedeno výše, zahrnuje postup podle vynálezu reakci karbamoylchloridu s merkaptanem v přítomnosti vodného roztoku hydroxidu alkalického kovu a katalytického množství mezifázového katalyzátoru.

Jednotlivé složky reakční směsi mohou být do reakce přidávány v jakémkoliv pořadí, například:

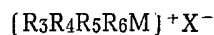
— směs merkaptanu a mezifázového katalyzátoru se přidá k hydroxidu alkalického kovu a výsledná směs se potom přidá ke karbamoylchloridu,

— směs mezifázového katalyzátoru, merkaptanu a karbamoylchloridu se přidá k roztoku hydroxidu alkalického kovu, nebo

— mezifázový katalyzátor se přidá ke karbamoylchloridu a tato směs se potom přidá ke směsi merkaptanu a hydroxidu alkalického kovu.

Posledně uvedený příklad je výhodným provedením přidávání karbamoylchloridů a merkaptanů. Provedení druhé je výhodným provedením v případě, kdy merkaptidová sůl je nerozpustná v roztoku hydroxidu alkalického kovu. Ve všech případech vytváří výsledná reakční směs dvě kapalné fáze: organickou fázi obsahující karbamoylchlorid a vodnou fázi obsahující hydroxid alkalického kovu a merkaptan.

Termínem „mezifázový katalyzátor“, který je použit v textu, se míní jakýkoliv katalyzátor, který umožňuje převedení chemické látky z jedné kapalné fáze do druhé. Jako příklad těchto katalyzátorů mohou být uvedeny kvartérní soli obecného vzorce:



ve kterém

R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> a R<sub>6</sub> znamenají uhlovodíkové zbytky vybrané ze skupiny zahrnující alkylovou skupinu, alkenylovou skupinu, arylovou skupinu, alkarylovou skupinu, aralkylovou skupinu a cykloalkylovou skupinu, a

M je člen vybraný ze skupiny zahrnující dusík, fosfor, arsen, antimon a vizmut, ve výhodném provedení to je dusík nebo fosfor a

X je anion, který je schopen disociovat od kationtu ve vodném prostředí, ve výhodném provedení to je halogenidový ion nebo hydroxylový ion, nejvýhodněji chlor nebo brom.

Vzhledem k uvedeným substituentům R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> a R<sub>6</sub> je nutno uvést, že:

termínem „alkylová skupina“ se míní jednomocný, přímý nebo rozvětvený řetězec nasycené alifatické uhlovodíkové skupiny obsahující 1 až 25 atomů uhlíku včetně, jako je například metylová skupina, ethylová skupina, propylová skupina, i-propylová skupina, n-butylová skupina, s-butylová skupina, t-butylová skupina, n-oktylová skupina, 2-methyloktýlová skupina, decylová skupina, 6-methylundecylová skupina, dodecylová skupina a podobně;

termínem „alkenylová skupina“ se míní jednomocný přímý nebo rozvětvený alifatický uhlovodíkový řetězec obsahující 2 až 25 atomů uhlíku včetně, a dále obsahující alespoň jednu dvojnou vazbu, například allylová skupina, butenylová skupina, butadienylová skupina a podobně;

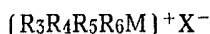
termínem „arylová skupina“ se míní jednomocná monocyklická nebo bicyklická uhlovodíková skupina, například fenylová skupina a naftylová skupina;

termínem „alkarylová skupina“ se míní arylové skupiny, které byly definovány již výše, ve kterých alespoň jeden vodíkový atom je substituován alkylovou skupinou, která byla rovněž uvedena výše, například tolylová skupina, xylylová skupina, mesitylová skupina, ethylfenylová skupina a podobně;

termínem „aralkylová skupina“ se míní alkylová skupina, která byla definována již výše, ve které je vodíkový atom substituován arylovou nebo alkarylovou skupinou, která byla uvedena výše, například benzylová skupina, fenetylová skupina, methylbenzylová skupina, naftylmethylová skupina, a podobně;

termínem „cykloalkylová skupina“ se míní jednodílná cyklická nasycená uhlovodíková skupina obsahující 4 až 8 atomů uhlíku včetně, například cyklobutylová skupina, cyklopentylová skupina, cyklohexylová skupina, cykloheptylová skupina a cyklooktylová skupina.

Při praktickém provádění postupu podle vynálezu je možno rovněž použít směsí uvedených kvartérních solí. Rovněž je možno účinným způsobem použít dvoj- nebo více-funkčních kvartérních solí, u kterých se obecný vzorec:



několikrát opakuje, přičemž obsahuje stejné substituenty nebo různé kombinace substituentů.

Jako nejvýhodnější mezifázové katalyzátory při provádění postupu podle vynálezu je možno uvést tetra-n-butylfosfoniumchlorid, hexadecyltributylfosfoniumbromid, benzyltriethylamoniumchlorid, benzyltriethylamoniumbromid, trikaprylylmethylamoniumchlorid a dimethyldicocoamoniumchlorid. Poslední dva uvedené katalyzátory vyrábí společnost Mills Co., Chemical Division, Kankakee, Illinois a jsou označeny obchodními názvy „aliquat 336“ a „aliquat 221“.

Termínem „katalytické množství“, který byl použit v tomto textu, se předpokládá jakékoliv množství mezifázového katalyzátoru, které je schopné urychlit průběh reakce. Běžně se množství katalyzátoru pohybuje v rozmezí od 0,2 do 5,0 % hmotnostních, vztaženo na hmotnost reakční směsi, a ve výhodném provedení postupu podle vynálezu se toto množství pohybuje od 0,5 do 1,0 % hmotnostních.

Poměr reakčních složek, které se používají při provádění způsobu podle vynálezu, se může měnit ve velmi širokých mezích. Při běžném provádění postupu podle vynálezu je molární poměr uvedeného merkaptanu obecného vzorce III



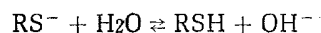
ke karbamoylchloridu obecného vzorce II



alespoň 1,0. Ve výhodném provedení postupu podle vynálezu je molární poměr merkaptanu ke karbamoylchloridu alespoň 1,1.

Molární poměr hydroxidu alkalického kovu k merkaptanu je alespoň 0,5, ovšem ve výhodném provedení postupu podle vynálezu je tento molární poměr hydroxidu alkalického kovu k merkaptanu alespoň 1,0. Z tohoto důvodu se v nejvýhodnějším provedení provádí postup podle vynálezu s přebytkem hydroxidu alkalického kovu. Termínem „hydroxid alkalického kovu“, který je používán ve shora uvedeném textu, se míní jakýkoliv hydroxid, který je schopný v do-

statečně, může produkovat hydroxylové ionty ve vodném roztoku, které potom účinkují v tomto postupu. Povaha hydroxidu musí být taková, aby toto činidlo bylo schopné vytvořit dostatečnou alkalitu ve vodném roztoku za účelem inhibování nebo potlačení hydrolýzy merkaptidových  $RS^-$  iontů ne merkaptanové podle následující rovnice:



Jako příklad vhodných hydroxidů pro provádění způsobu podle vynálezu je možno uvést hydroxid sodný, hydroxid draselný, a kromě těchto činidel i hydroxid barnatý a podobně, a rovněž je možno použít směsi těchto látek. Hydroxid je dodáván do vodného roztoku podle uvedeného reakčního schématu ve formě vodného roztoku, přičemž se jeho koncentrace pohybuje v rozmezí od 5 % do 50 %. Například je možno uvést, že v případě, kdy se použije hydroxidu sodného, pohybuje se ve výhodném provedení postupu podle vynálezu koncentrace hydroxidu alkalického kovu v rozmezí od 10 % do 30 % hmotnostních.

Podmínky k provádění postupu podle vynálezu se mohou pohybovat ve velmi širokém rozmezí, aniž mají nějaký patrnější vliv na výtěžek nebo kvalitu produktu. Teplota reakce se může pohybovat v rozmezí od 10 °C do 100 °C a ve výhodném provedení postupu podle vynálezu to je v rozmezí od 20 do 80 °C. Bylo zjištěno, že v těchto uvedených teplotních rozmezích je možno připravit estery thiokarbamových kyselin, přičemž je minimalizována tvorba nežádoucích vedlejších kyselin a odpovídající močoviny. Výběr teploty rovněž determinuje rychlost reakce, což jinými slovy znamená dobu, která je potřebná k ekonomickému a snadnému získání produktu se zanedbatelným množstvím zbývajících karbamoylchloridu. Reakční doba z tohoto výše uvedeného důvodu závisí na několika vzájemně působících faktorech, jako je například teplota a stupeň míchání.

I když míchání není důležité k účinnému provedení uvedené reakce, je výhodné přispět ke zlepšení reakční doby použitím míchání, neboť dochází ke zvětšení mezifázové plochy mezi uvedenými dvěma kapalnými fázemi. Toto míchání může být provedeno například s použitím míchadel, odrazových desek uvnitř reakční nádoby, turbulentních kolon a podobně.

Pokud se týče praktického provedení postupu podle vynálezu, potom je možno uvést, že tento postup může být proveden vsázkovým způsobem nebo způsobem obdobným vsázkovému způsobu nebo kontinuálním způsobem nebo způsobem obdobným kontinuálnímu způsobu. V případě, že je uvedený postup proveden způsobem, který je obdobný vsázkovému postupu, kombinují se všechny uvedené látky v pořadích sta-

novených podle vhodných časových odstupů. V případě, kdy se použije kontinuálního postupu nebo postupu, který je obdobný kontinuálnímu postupu, je možno reakční rychlosti, která je požadována, dosáhnout výběrem vhodného typu míchadla s vhodnými reakčními podmínkami. Výběr mezi různými typy postupů, které je možno použít pro provádění postupu podle vynálezu, závisí na požadovaných pracovních podmínkách. Reakční nádoba nebo nádoby mohou být ve výhodném provedení zhotoveny z nekorodujícího materiálu, jako je například měkká ocel, který neovlivňuje zásadním způsobem uvedenou reakci.

Po dokončení reakce podle uvedeného postupu zůstává ester kyseliny thiokarbamové v organické fázi. Sůl, která se může vysrážet během provádění reakce, je možno snadno rozpustit přidávkou vody. Uvedené dvě kapalně fáze se v následné fázi oddělí. Získaná organická fáze se usuší a ester kyseliny thiokarbamové se z ní oddělí. Získaný produkt se zbaví zbytkové vody a těkavých látek čištěním argonem nebo dusíkem při zahřívání. Další čištění je možno provést za pomoci běžných čisticích postupů.

V dalším jsou uvedeny příklady praktického provedení postupu podle vynálezu, při kterých se připraví estery thiokarbamových kyselin. Tyto příklady jsou zařazeny pouze z důvodů blíže ilustrovat postup podle vynálezu, aniž nějakým způsobem omezují jeho podstatu.

## Příklady

### Všeobecný postup

Všeobecný postup přípravy je pro jednotlivé příklady následující. Vodný roztok hydroxidu sodného se umístí do míchané nádoby vybavené míchadlem. K tomuto vodnému roztoku se do uvedené nádoby přidá vhodným merkaptan. K této směsi se potom přidá požadovaný karbamoylchlorid s rozpuštěným mezifázovým katalyzátorem, přičemž se obsah uvedené nádoby udržuje na uvedené teplotě. Ke konci postupu se v případě potřeby přidá voda k rozpuštění vysrážených solí a organická vrstva obsahující ester kyseliny thiokarbamové se oddělí. Tato organická vrstva se buďto zahřívá za použití vakua, nebo se provádí čištění za pomoci dusíku, přičemž se provádí čištění zahřívání za účelem odstranění zbytkové vody a merkaptanu. Reakční složky, produkty, katalyzátory, podmínky a výsledky jsou přehledně uvedeny v následujících tabulkách I, II a III. Výsledky jsou uvedeny v procentech plochy, což bylo zjištěno chromatografickou analýzou materiálu. V některých případech byla rovněž zjišťována čistota hmotnostními procenty, přičemž bylo zjišťováno, že existuje souhlas s experimentální chybou chromatografické analýzy.

Tabulka I

| Reakce | Merkaptan (RSH)     | Karbamoylchlorid<br>(R <sub>1</sub> R <sub>2</sub> NCOCI) | Produkt                                         |
|--------|---------------------|-----------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|
| A      | ethylmerkaptan      | di-n-propylkarbamoylchlorid                               | S-ethyl-di-n-propylthiokarbamát                 |
| B      | ethylmerkaptan      | diizobutylkarbamoylchlorid                                | S-ethyl-diizobutylthiokarbamát                  |
| C      | n-propylmerkaptan   | di-n-propylkarbamoylchlorid                               | S-n-propyl-di-n-propylthiokarbamát              |
| D      | ethylmerkaptan      | cyklohexylethylkarbamoylchlorid                           | S-ethylcyklohexylethylthiokarbamát              |
| E      | n-propylmerkaptan   | n-butylethylkarbamoylchlorid                              | S-n-propyl-butylethylthiokarbamát               |
| F      | chlorfenylmerkaptan | hexahydro-1H-azepin-1-karbamoylchlorid                    | S-p-chlorfenylhexahydro-1H-azepin-1-karbothioát |
| G      | ethylmerkaptan      | hexahydro-1H-azepin-1-karbamoylchlorid                    | S-ethylhexahydro-1H-azepin-1-karbothioát        |
| H      | benzylmerkaptan     | cyklohexylethylkarbamoylchlorid                           | S-benzylcyklohexylethylthiokarbamát             |

Tabulka II

### Katalyzátory

| Katalyzátor | Název                           |
|-------------|---------------------------------|
| a           | trikaprylylmethylamoniumchlorid |
| b           | dimethyldicocoamoniumchlorid    |
| c           | tetra-n-butylfosfoniumchlorid   |
| d           | benzyltriethylamoniumchlorid    |

Tabulka III

## Reakční podmínky a výsledky

| Příklad č. | Reakce | Katalyzátor a množství | Molární poměr<br>RSH:R <sub>1</sub> R <sub>2</sub> NCOC1 | Molární poměr<br>NaOH: RSH | NaOH<br>konc. (%) | Reakční doba<br>[min] | Teplota<br>[°C] | Výtěžek<br>produktu (%) | Čistota<br>[ploš. %] |
|------------|--------|------------------------|----------------------------------------------------------|----------------------------|-------------------|-----------------------|-----------------|-------------------------|----------------------|
| 1          | A      | a, 0,83 % hmot.        | 1,2                                                      | 1,0                        | 20                | 5-15                  | 60              | 96                      | 97                   |
| 2          | B      | a, 0,83 % hmot.        | 1,2                                                      | 1,0                        | 20                | 5-15                  | 55-62           | 100                     | 99,2                 |
| 3          | C      | a, 0,89 % hmot.        | 1,2                                                      | 1,0                        | 20                | 5-15                  | 55-65           | 99                      | 98,9                 |
| 4          | D      | a, 0,75 % hmot.        | 1,2                                                      | 1,0                        | 20                | 5-15                  | 60-65           | 100                     | 99,4                 |
| 5          | E      | a, 0,70 % hmot.        | 1,2                                                      | 1,0                        | 20                | 5-15                  | 70-75           | 99                      | 98,7                 |
| 6          | H      | a, 0,55 % hmot.        | 1,2                                                      | 1,0                        | 20                | 5-15                  | 60-70           | 78                      | 94,6                 |
| 7          | H      | a, 0,74 % hmot.        | 1,1                                                      | 1,1                        | 20                | 5-15                  | 40-45           | 79                      | 94,9                 |
| 8          | A      | žádný                  | 1,2                                                      | 1,0                        | 20                | 90                    | 60              |                         | 44,7                 |
| 8a         | A      | a, 0,85 % hmot.        | 1,1                                                      | 1,1                        | 20                | 5-15                  | 60-65           | 99                      | 99,5                 |
| 9          | C      | a, 0,79 % hmot.        | 1,1                                                      | 1,1                        | 20                | 5-15                  | 60-68           | 98                      | 99,3                 |
| 9a         | C      | žádný                  | 1,1                                                      | 1,1                        | 20                | 90                    | 60              |                         | 46,6                 |
| 10         | B      | a, 0,83 % hmot.        | 1,1                                                      | 1,1                        | 20                | 5-15                  | 60-65           | 100                     | 99,8                 |
| 10a        | B      | žádný                  | 1,1                                                      | 1,1                        | 20                | 90                    | 65              |                         | 20,3                 |
| 11         | D      | a, 0,74 % hmot.        | 1,1                                                      | 1,1                        | 20                | 5-15                  | 60-65           | 100                     | 99,6                 |
| 12         | E      | a, 0,69 % hmot.        | 1,1                                                      | 1,1                        | 20                | 5-15                  | 60-65           | 99                      | 99,3                 |
| 13         | C      | b, 0,99 % hmot.        | 1,1                                                      | 1,1                        | 20                | 5-15                  | 77              | 100                     | 99,5                 |
| 14         | H      | b, 0,74 % hmot.        | 1,1                                                      | 1,1                        | 20                | 5-15                  | 60-65           | 77                      | 92,4                 |
| 15         | C      | c, 2 g                 | 1,1                                                      | 1,1                        | 20                | 5-15                  | 103             | 99                      | 99,6                 |
| 16         | C      | d, 1 g                 | 1,1                                                      | 1,1                        | 20                | 120                   | 75              |                         | 45,6                 |
| 17         | C      | c, 2 g                 | 1,1                                                      | 1,1                        | 20                | 5-15                  | 75              | 78,5                    | 89                   |
| 18         | C      | a, 0,8 g               | 1,1                                                      | 1,1                        | 20                | 5-15                  | 103             | 99                      | 99                   |
| 19         | F      | a, 2 g                 | 1,1                                                      | 1,1                        | 20                | 5-15                  | 75              | 78,7                    | 91,3                 |
| 20         | G      | a, 0,7 g               | 1,1                                                      | 1,67                       | 50                | <5                    | 55-60           | 100                     | 99,9                 |
| 21         | G      | a, 0,7 g               | 1,1                                                      | 1,67+                      | 50                | <5                    | 55-60           | 100                     | 99,9                 |
| 22         | G      | a, 0,7 g               | 1,1                                                      | 1,33+                      | 20                | <5                    | 55-60           | 100                     | 99,1                 |
| 23         | G      | a, 0,7 g               | 1,1                                                      | 1,17+                      | 20                | <5                    | 55-60           | 99,5                    | 99,1                 |

+ přidáno 130 ml vody k roztoku : kaustické činidlo/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SH

Z hodnot uvedených v tabulce III je zájímavé srovnání mezi příklady 8 a 8a, mezi příklady 9 a 9a a mezi příklady 10 a 10a. Každý pár představuje progresivní účinek v případě provedení reakce bez katalyzátoru a s mezifázovým katalyzátorem podle vynálezu. Výše uvedené výsledky ukazují zřejmou výhodu ve všech uvedených případech jednak co se týče reakční doby, a jednak v případě čistoty produktu při použití postupu s výše uvedeným katalyzátorem. I když srovnání mezi příklady 16 a 9a neznámá žádnou výhodu, co se týče uvedených výsledků, přesto nastane při použití benzyltriethylamoniumchloridu zvýšení rychlosti reakce, které není v tabulce zaznamenáno. Reakce neproběhne úplně v případě, kdy není katalyzátor rozpustný v karbamoylchloridu. Úplného průběhu reakce je možno dosáhnout buďto v případě, kdy se použije stejného katalyzátoru s karbamoylchloridem, ve kterém je uvedený katalyzátor rozpustný, nebo v případě, kdy se použije různého katalyzátoru, který je rozpustný v karbamoylchloridu, což je uvedeno v příkladu 16. Výhoda systému, ve kterém jsou všechny složky rozpustné, je tedy zřejmá. Použitý mezifázový katalyzátor může rovněž fungovat jako emulgační činidlo a takto usnadnit míchání.

#### Aktivita sloučeniny:

Jak již bylo uvedeno výše, estery thiokarbamové kyseliny připravené postupem podle vynálezu je možno použít jako herbicidní prostředky, růstové inhibitory a insekticidní prostředky. Herbicidní aktivita některých sloučenin připravených podle uvedeného příkladu provedení byla stanovena následujícími testy.

#### Preemergentní herbicidní test:

S použitím analytických vah bylo naváženo 20 miligramů sloučeniny určené k testování, přičemž bylo použito k vážení kousku pergamenového papíru. Tento papír a testovaná sloučenina byly potom umístěny v nádobě se širokým hrdlem o objemu 30 mililitrů a potom byly přidány 3 mililitry acetonu, který obsahoval 1% roztok Tween 20 [což je polyoxyethylensorbitanmonolaurát] za účelem rozpuštění testované sloučeniny. V případě, kdy je látka nerozpustná v acetonu, je možno místo acetonu použít jiného rozpouštědla, jako je například voda, alkohol nebo dimethylformamid (DMF). V případě, kdy se použije dimethylformamid, odebere se k rozpuštění testované sloučeniny pouze 0,5 mililitru nebo ještě méně a potom se použije jiného rozpouštědla k doplnění objemu na 3 mililitry. Tento roztok o objemu 3 mililitrů se rovnoměrně nastříká na půdu obsaženou v malé ploché nádobě z vláknitého materiálu, jeden den po zasazení semen rostlin do

půdy v nádobě. K rozstříkávání bylo použito DeVilbissova atomizéru č. 152, přičemž bylo použito stlačeného vzduchu o tlaku  $3,45 \cdot 10^4$  Pa. Použité množství odpovídá 8,9 kg/ha a nastříkaný objem je 2630 l/ha.

Jeden den před ošetřením se vláknitá nádoba, která má rozměry 17,8 cm délka, 12,7 šířka a 7 cm hloubka, naplní do hloubky 5 cm hlinitopísčitou půdou. Potom se zasadí semena sedmi různých druhů rostlin, které se pěstují v oddělených řadách podél šířky nádoby, přičemž v každé řadě se pěstuje vždy jeden druh rostlin. Semena se převrství půdou tak, že jsou potom v hloubce 1,7 cm. Pro tento test byla použita semena těchto druhů rostlin: rosička (*Digitaria sanguinalis*), bér žlutý (*Setaria glauca*), laskavec ohnutý (*Amaranthus retroflexus*), hořčice (*Brassica juncea*), šťovík kadeřavý (*Rumex crispus*), vodní tráva (*Echinochloa crusgalli*) a oves setý (*Avena sativa*). Semena se pěstují tak, že v každé řadě je asi 20 až 50 sazenic pro vyklíčení semen, v závislosti na velikosti rostlin.

Po provedeném ošetření se nádoby umístí do skleníku, přičemž teplota se udržuje na hodnotě v rozmezí od 21 do 29 °C, kde se provádí zalévání a postřikování. Dva týdny po ošetření se stanoví stupeň vyhubení neboli kontroly uvedených rostlin ve srovnání s neošetřenými srovnávacími rostlinami stejného stáří. Stupnice vyjadřující hubicí účinek je dána rozmezím 0 až 100 % pro každý druh, přičemž 0 % představuje prakticky žádný hubicí účinek a 100 % představuje úplné vyhubení.

#### Postemergentní herbicidní test:

V případě tohoto testu se provádí pěstování šesti druhů rostlin: rosičky, vodní trávy, ovsa setého, hořčice, šťovíku kadeřavého a fazolí (*Phaseolus vulgaris*), přičemž toto pěstování probíhá stejným způsobem, jako to bylo popsáno v případě preemergentního testu, a na rozdíl od tohoto testu se použije nádob z pěnového polystyrenu. Nádoby se umístí ve skleníku, jehož teplota se udržuje na hodnotě pohybující se v rozmezí od 21 do 29 °C, přičemž se provádí denně zalévání s použitím postřikovače. Asi po 10 až 14 dnech po zasazení testovaných rostlin, kdy se objeví primární listy fazolových rostlin, které se plně vyvinou a počnou se tvořit první tři listy, se uvedené rostliny postříkají testovanou sloučeninou. Postřikový roztok se připraví tak, že se naváží 20 miligramů testované sloučeniny, tato sloučenina se rozpustí v 5 mililitrech acetonu, který obsahuje 1 % roztoku Tween 20, a potom se přidá 5 mililitrů vody. Takto připravený roztok se nastříká, jak již bylo uvedeno, na listy, přičemž se k rozstříkávání použije DeVilbissova atomizéru č. 152, který pracuje s tlakem  $3,45 \cdot 10^4$  Pa. Nastříkaná koncentrace činí 0,2 a množství, které se nastříká, odpovídá množství 8,9 kg/ha. Nastříkaný objem od-

povídá 5340 l/ha. Stupeň vyhubení byl zjišťován 14 dní po provedení ošetření. Systém hodnocení je stejný jako u výše uvedeného testu preemergentního stanovení účinku.

Výsledky tohoto testu jsou uvedeny v následující tabulce IV.

Tabulka IV

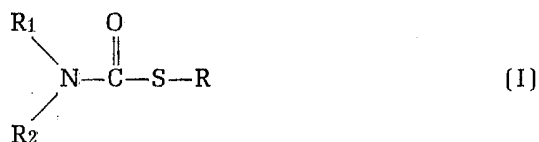
Herbicidní aktivita

| Produkt z příkladu č. | Hubicí účinek <sup>+</sup> v %, při 8,9 kg/ha |                     |
|-----------------------|-----------------------------------------------|---------------------|
|                       | preemergentní test                            | postemergentní test |
| 1                     | 90                                            | 8                   |
| 2                     | 59                                            | 5                   |
| 3                     | 95                                            | 7                   |
| 4                     | 74                                            | 17                  |
| 5                     | 62                                            | 13                  |
| 11                    | 53                                            | 45                  |

<sup>+</sup> Průměr z použitých sedmi druhů rostlin v případě preemergentního testu a ze šesti druhů rostlin v případě postemergentního testu.

## PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob přípravy esterů thiokarbamových kyselin obecného vzorce I,



ve kterém znamená

R alkylovou skupinu obsahující 1 až 12 atomů uhlíku a

R<sub>1</sub> a R<sub>2</sub> buďto jsou samostatně alkylové skupiny obsahující 1 až 12 atomů uhlíku, nebo společně tvoří alkylenovou skupinu obsahující 2 až 6 atomů uhlíku, reakcí karbamoylchloridu obecného vzorce II,



kde

R<sub>1</sub> a R<sub>2</sub> mají již shora uvedený význam, s merkaptanem obecného vzorce III,



kde

R má již shora uvedený význam v přítomnosti hydroxidu alkalického kovu při teplotě pohybující se v rozmezí od 10 do 100 stupňů Celsia, vyznačující se tím, že se reakce provádí v přítomnosti mezifázového katalyzátoru obecného vzorce IV,



ve kterém znamenají

R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> a R<sub>6</sub> samostatně benzylovou skupinu, alkylovou skupinu obsahující 1 až 25 atomů uhlíku nebo alkenylovou skupinu obsahující 2 až 25 atomů uhlíku, a

M je buďto dusík, nebo fosfor, v množství pohybujícím se v rozmezí od 0,2 do 5 % hmotnostních, přičemž následuje získání esteru thiokarbamové kyseliny z organické fáze.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se uvedený mezifázový katalyzátor vybere ze skupiny zahrnující tetra-n-butylfosfoniumchlorid, hexadecyltributylfosfoniumbromid, benzyltriethylamoniumchlorid, benzyltriethylamoniumbromid, trikaprylmethylamoniumchlorid a dimethyldicocamoniumchlorid.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že uvedený mezifázový katalyzátor je přítomen v množství pohybujícím se v rozmezí od 0,5 do 1,0 % hmotnostního.