

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

237330
(11) (B2)



URAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

(22) Přihlášeno 29 03 82

(21) [PV 2222-82]

(32) (31) (33) Právo přednosti od 05 11 81
[177929] Japonsko

(40) Zveřejněno 14 12 84

(45) Vydáno 15 04 87

(51) Int. Cl.⁴
C 07 C 145/00

(72)

Autor vynálezu

ASAI NOBUYOSHI, SOEDA TAKASHI, TANAKA AKIRA,
GOTO TAKESHI, SATOURA [Japonsko]

(73)

Majitel patentu

OTSUKA CHEMICAL CO., LTD., OSAKA [Japonsko]

(54) Způsob přípravy derivátů aminosulfenylchloridu

1

2

Deriváty aminosulfenylchloridu obecného
vzorce I



se připravují reakcí odpovídající aminosloučeniny s chloridem sírným za vzniku bisaminodisulfidového derivátu, načež se získaný bisaminodisulfidový derivát obecného vzorce V chloruje chloračním činidlem. Sloučeniny obecného vzorce I jsou užitečné jako meziprodukty při přípravě karbamátů vykazujících insekticidní, akaricidní nebo nematocidní účinek.

Vynález se týká způsobu výroby nových derivátů aminosulfenylchloridu, které jsou užitečné jako meziprodukty při přípravě karbamátů vykazujících insekticidní, akaricidní nebo nematocidní účinek.

Deriváty aminosulfenylchloridu připravené způsobem podle vynálezu lze znázornit obecným vzorcem I



kde každý ze symbolů

R^1 a R^2 , které jsou stejné nebo různé, představuje (1) skupinu obecného vzorce $-\text{X}-\text{COOR}^3$, kde X představuje alkylenskupinu obsahující 1 až 6 atomů uhlíku a R^3 představuje alkylskupinu obsahující 1 až 8 atomů uhlíku nebo cykloalkylskupinu obsahující 3 až 6 atomů uhlíku; nebo (2) skupinu obecného vzorce $-\text{Y}-\text{CN}$, kde Y představuje alkylenskupinu obsahující 1 až 6 atomů uhlíku; a

R^2 kromě toho dále představuje alkylskupinu obsahující 1 až 8 atomů uhlíku; cykloalkylskupinu obsahující 3 až 6 atomů uhlíku; benzylskupinu, která je popřípadě substituovaná atomem halogenu, alkylskupinou obsahující 1 až 3 atomy uhlíku nebo alkoxykupinou obsahující 1 až 3 atomy uhlíku; fenylyskupinu, která je popřípadě substituována atomem halogenu, alkylskupinou obsahující 1 až 3 atomy uhlíku nebo alkoxykupinou obsahující 1 až 3 atomy uhlíku; nebo skupinu obecného vzorce $-\text{Z}-\text{R}^4$, kde Z představuje karbonylskupinu nebo sulfonylskupinu a R^4 představuje alkylskupinu obsahující 1 až 6 atomů uhlíku, fenylyskupinu, která je popřípadě substituována alkylskupinou obsahující 1 až 3 atomy uhlíku nebo atomem halogenu, alkoxykupinou obsahující 1 až 3 atomy uhlíku nebo fenoxyskupinu.

Tyto deriváty nebyly dosud popsány v literatuře a jedná se tedy o nové sloučeniny.

V definici jednotlivých symbolů v obec-

ném vzorci I může mít alkylový zbytek v alkylskupině, alkoxykupině a alkylénová skupina přímý nebo rozvětvený řetězec.

Sloučeniny obecného vzorce I jsou vysoce reaktivní a mohou snadno reagovat se skupinami, jako jsou skupiny vzorce $-\text{NH}_2$, $-\text{SH}$, $-\text{OH}$ atd. Z toho důvodu jsou tyto sloučeniny užitečné jako meziprodukty pro různé reakce. Tak například se může sloučenina obecného vzorce I nechat reagovat s 2,3-dihydro-2,2-dimethylbenzofuran-7-yl-N-methylkarbamátem za vzniku 2,3-dihydro-2,2-dimethylbenzofuran-7-yl-N-(N,N-disubstituovaná aminosulfenyl)-N-methylkarbamátu.

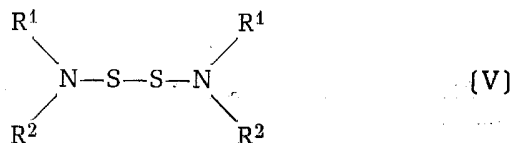
Posledně uvedená třída sloučenin vykazuje insekticidní účinek.

Předmětem vynálezu je způsob přípravy derivátů aminosulfenylchloridu obecného vzorce I, který se vyznačuje tím, že se nechá reagovat aminosloučenina obecného vzorce IV



kde

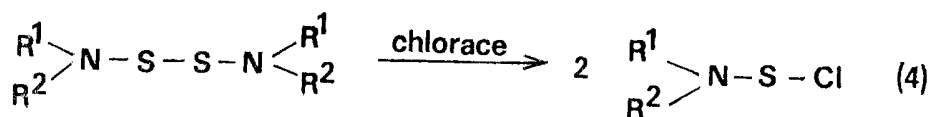
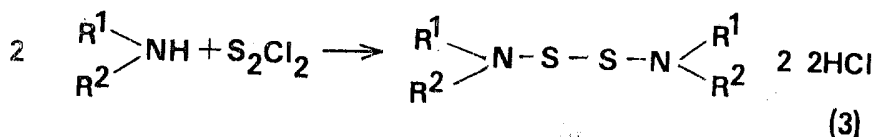
R^1 a R^2 mají shora uvedený význam, s chloridem siřným za vzniku bisaminodisulfidového derivátu obecného vzorce V



kde

R^1 a R^2 mají shora uvedený význam, načež se získaný bisaminodisulfidový derivát obecného vzorce V chloruje chloračným činidlem.

Postup je ilustrován následujícími reakcemi 3 a 4



Reakce 3 se může provádět popřípadě v přítomnosti rozpouštědla nebo ve dvoufázovém systému, skládajícím se z rozpouštědla a vody. Jako příklady rozpouštědel, kterých lze použít, je možno uvést halogenované uhlovodíky, jako je methylenchlorid, chloroform, tetrachlormethan, dichlorethan, trichlorethylen, methylchloroform, atd.; ethery, jako je diethylether, dipropylether, dibutylether, tetrahydrofuran, dioxan, atd.; uhlovodíky, jako je n-pentan, n-hexan, n-heptan, cyklohexan, atd.; a aromatické uhlovodíky, jako je benzen, toluen, xylen, chlorbenzen atd. Při reakci 3 není vzájemný poměr množství sloučeniny obecného vzorce IV a chloridu siřného zvláště omezen a lze ho poměrně v širokém rozsahu měnit. Obvykle se používá asi 0,5 molu chloridu siřného na 1 mol sloučeniny obecného vzorce IV. Reakce 3 se přednostně provádí v přítomnosti zásadité sloučeniny.

Jako zásadité sloučeniny se může používat aminosloučeniny, která slouží jako výchozí látka. Jako jiné příklady zásaditých sloučenin lze uvést terciární aminy, jako je triethylamin, tributylamin, dimethylanilin, diethylanilin, ethylmorfolin, atd.; a pyridiny, jako je pyridin, pikolin, lutidin atd. Když se naproti tomu reakce provádí ve dvoufázovém systému, skládajícím se z rozpouštědla a vody, může se jako zásadité sloučeniny použít hydroxidu sodného, hydroxidu draselného, uhličitanu sodného, uhličitanu draselného atd.

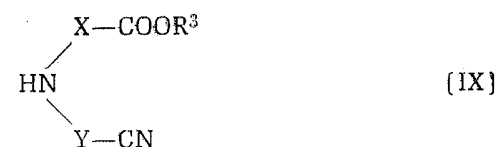
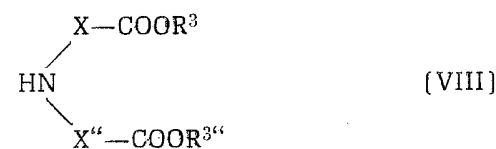
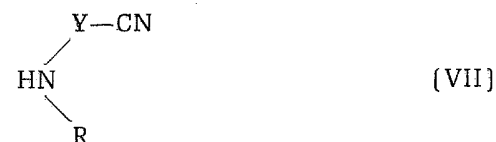
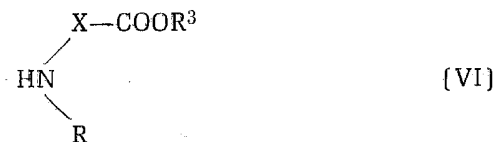
Zásaditých sloučenin se může používat v množství postačujícím pro zachycení chlorovodíku, který se má při reakci uvolnit jako vedlejší produkt. Obvykle se používá asi 1 až asi 10 molů, přednostně 1 až 5 molů zásadité sloučeniny na 1 mol sloučeniny obecného vzorce IV. Reakci je možno provádět za chlazení, při teplotě místnosti nebo za zahřívání. Obvykle se pracuje při teplotě od -20 do asi 50°C , s výhodou od 0 do 40°C . Reakční doba se mění v závislosti na použité zásadité sloučenině, ale obvykle je asi 1 až asi 2 hodiny. Takto získaný bisaminodisulfidový derivát obecného vzorce V se může přečistit a pak se ho může použít, nebo se může reakční roztok promýt vodou, vysušit a pak použít přímo na další reakci.

Reakce 4 se může provádět popřípadě v přítomnosti rozpouštědla. Může se použít kterýchkoliv rozpouštědel, které se hodí pro reakci 3. Jako příklady chloračnických činidel, kterých lze použít, je možno uvést chlor, sulfurylchlorid, atd. Vzájemný poměr množství sloučeniny obecného vzorce V a chloračnického činidla není nijak zvlášť omezen a může se měnit poměrně v širokém rozmezí. Obvykle se používá asi 0,5 až asi 5 molů, přednostně 0,5 až asi 1,5 molu chloračnického činidla na 1 mol sloučeniny obecného vzorce V. Reakci je možno provádět za chlazení, při teplotě místnosti nebo za

zahřívání. Obvykle se pracuje při teplotě od -20 do asi 50°C , s výhodou od -10 do 30°C . Reakce bývá skončena za asi 1 až asi 2 hodiny.

Aminosloučeniny obecného vzorce IV jsou známé látky.

Jako příklady užitečných aminosloučenin obecného vzorce IV je možno uvést sekundární aminy obecného vzorce VI až X



Ve vzorcích VI až X mají skupiny

Y, Y' a R^3 shora uvedený význam,

R představuje alkylskupinu obsahující 1 až 8 atomů uhlíku; cykloalkylskupinu obsahující 3 až 6 atomů uhlíku; benzylskupinu, která je popřípadě substituována atomem halogenu, alkylskupinou obsahující 1 až 3 atomy uhlíku nebo alkoxy skupinou obsahující 1 až 3 atomy uhlíku; fenylskupinu, která je popřípadě substituována atomem halogenu, alkylskupinou obsahující 1 až 3 atomy uhlíku nebo alkoxy skupinou obsahující 1 až 3 atomy uhlíku; nebo skupinu vzorce $\text{Z}'-\text{R}^4$, kde Z' představuje karbonylskupinu nebo sulfonylskupinu a R^4 představuje alkylskupinu obsahující 1 až 6 atomů uhlíku, fenylskupinu, benzylskupinu, alkoxy skupinu obsahující 1 až 6 atomů uhlíku nebo fenoxyskupinu (ve které může mít alkylskupina a alkoxy skupina přímý nebo rozvětvený řetězec);

$\text{R}^{3''}$ má stejný význam jako R^3 ,

X'' má stejný význam jako X a

Y'' má stejný význam jako Y.

Reprezentativními příklady aminosloučenin obecného vzorce VI jsou

methylester N-methylglycinu,
ethylester N-methylglycinu,
butylester N-methylglycinu,
ethylester N-ethylglycinu,
ethylester N-n-propylglycinu,
ethylester N-isopropylglycinu,
ethylester N-n-butylglycinu,
ethylester N-isobutylglycinu,
ethylester N-sek.butylglycinu,
ethylester N-n-oktylglycinu,
ethylester N-cyklohexylglycinu,
ethylester N-benzylglycinu,
ethylester N-(4-methylbenzyl)glycinu,
ethylester N-(4-chlorbenzyl)glycinu,
ethylester N-fenylglycinu,
ethylester N-(3-methylfenyl)glycinu,
ethylester N-(4-methoxyfenyl)glycinu,
ethylester N-methoxykarbonylglycinu,
methylester N-ethoxykarbonylglycinu,
ethylester N-ethoxykarbonylglycinu,
fenylester N-ethoxykarbonylglycinu,
ethylester N-fenoxykarbonylglycinu,
ethyl-N-methylaminopropionát,
ethyl-N-n-propylaminopropionát,
methyl-N-isopropylaminopropionát,
ethyl-N-isopropylaminopropionát,
butyl-N-isopropylaminopropionát,
2-ethylhexyl-N-isopropylaminopropionát,
methyl-N-n-butylaminopropionát,
ethyl-N-n-butylaminopropionát,
ethyl-N-isobutylaminopropionát,
ethyl-N-sek.butylaminopropionát,
ethyl-N-t-butylaminopropionát,
ethyl-N-n-amylaminopropionát,
ethyl-N-isoamylaminopropionát,
ethyl-N-n-hexylaminopropionát,
ethyl-N-cyklohexylaminopropionát,
ethyl-N-ethoxykarbonylaminopropionát,
ethylester N-acetylglycinu,
ethylester N-chloracetylglycinu,
ethylester N-propionylglycinu,
ethylester N-benzoylglycinu,
ethylester N-(4-chlorbenzoyl)glycinu,
ethylester N-tosylglycinu atd.

Reprezentativními příklady aminosloučenin obecného vzorce VII jsou tyto látky:
N-methylaminoacetonitril,
N-ethylaminoacetonitril,
N-n-propylaminoacetonitril,
N-isopropylaminoacetonitril,
N-n-butylaminoacetonitril,
N-isobutylaminoacetonitril,
N-benzylaminoacetonitril,
N-fenylaminoacetonitril,
N-(4-methylfenyl)aminoacetonitril,
N-methylaminopropionitril,
N-n-propylaminopropionitril,
N-isopropylaminopropionitril,
N-n-butylaminopropionitril,
N-isobutylaminopropionitril,
N-sek.butylaminopropionitril,
N-oktylaminopropionitril,
N-cyklohexylaminopropionitril,
methyl-N-kyanomethylkarbamát,
ethyl-N-kyanomethylkarbamát,
ethyl-N-kyanoethylkarbamát atd.

Reprezentativními příklady aminosloučenin obecného vzorce VIII jsou tyto sloučeniny:

methylinodiacetát,
ethyliminodiacetát,
isopropyliminodiacetát,
butyliminodiacetát,
pentyliminodiacetát,
hexyliminodiacetát,
cyklopropyliminodiacetát,
cyklopentyliminodiacetát,
cyklohexyliminodiacetát,
methylinodipropionát,
ethyliminodipropionát,
ethyl-N-ethoxykarbonylmethylaminopropionát,
ethyl-4-(ethoxykarbonylmethylamino)-butyrát,
ethyl-2-(ethoxykarbonylmethylamino)-butyrát atd.

Reprezentativními příklady aminosloučenin obecného vzorce IX jsou tyto sloučeniny:

ethylester N-kyanomethylglycinu,
ethylester N-kyanoethylglycinu,
ethyl-N-kyanomethylaminopropionát,
ethyl-N-kyanoethylaminopropionát atd.

Reprezentativními příklady aminosloučenin obecného vzorce X jsou iminodiacetonitril, iminodipropionitril, iminodibutyronitril atd.

Následující příklady podrobněji vysvětlují přípravu sloučenin obecného vzorce I.

Příklad 1

Příprava N-n-butyl-N-ethoxykarbonyl-ethyl-aminosulfenylchloridu

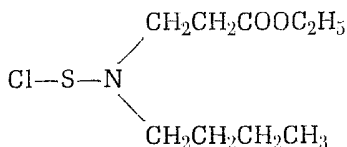
1,4 g (0,01 molu) chloridu siřného se rozpustí v 50 ml tetrachlormethanu a ke vzniklému roztoku se po sobě přikape 3,5 g (0,02 molu) ethyl-N-butylaminopropionátu a 2 g (0,02 molu) triethylaminu při teplotě 0 až 5 °C. Po skončení přikápu těchto látek se výsledná směs jednu hodinu míchá a pak se reakční roztok promyje třikrát vždy 50 mililitry vody. Tetrachlormethanová vrstva se vysuší síranem sodným, přefiltruje a pak se tetrachlormethanový roztok opět ochladí za míchání na teplotu 0 °C. Po ochlazení se ke směsi přikape 1,4 g (0,01 molu) sulfurylchloridu za neustálého chlazení a směs se 1 hodinu míchá při stejné teplotě. Reakční roztok se zkoncentruje za sníženého tlaku na olejovitý produkt. Výtěžek: 4,5 g (93,8 %).

Spektrum NMR v CDCl_3 tohoto olejovitého produktu vykazuje tyto hodnoty:

δ 0,7 až 2,0 ppm (m, 7H),
 δ 2,70 ppm (t, 2H),
 δ 3,43 ppm (t, 2H),
 δ 1,26 ppm (t, 3H),

δ 3,25 ppm (t, 2H),
 δ 4,08 ppm (q, 2H).

NMR analýza ukazuje, že tento olejovitý produkt obsahuje malé množství bisaminodisulfidu, ale nicméně potvrzuje, že produkt má strukturu odpovídající vzorci



Příklad 2

Příprava N-isopropyl-N-ethoxykarbonyl-ethylaminosulfenylchloridu

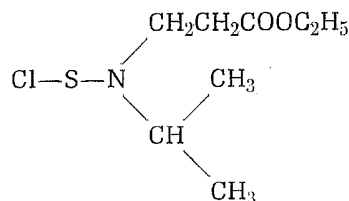
3,2 g (0,02 molu) ethyl-N-isopropylamino-propionátu se rozpustí ve 30 ml n-hexanu a ke směsi se přidá 50 ml 5% vodného roztoku hydroxidu sodného. Po ochlazení směsi na 5 °C se k ní přikape 1,4 g (0,01 molu) chloridu siřného rozpuštěného v 50 ml n-hexanu, a výsledný roztok se míchá jednu hodinu při stejné teplotě. Po skončení reakce se n-hexanová vrstva oddělí, promyje vodou a pak vysuší. Pak se n-hexanová vrstva znovu začne za chlazení míchat a přikape se k ní 1,4 g (0,01 molu) sulfurylchloridu. Směs se míchá jednu hodinu a pak se

zkonzcentruje odpařením n-hexanu za sníženého tlaku. Získá se olejovitý produkt. Výtěžek: 4,1 g (91 %).

Spektrum NMR v CDCl_3 tohoto olejovitého produktu vykazuje následující hodnoty:

δ 1,23 ppm (t, 3H),
 δ 2,77 ppm (t, 2H),
 δ 4,06 ppm (q, 2H),
 δ 1,26 ppm (d, 6H),
 δ 3,0 až 3,8 ppm (m, 3H).

NMR analýza ukazuje, že tento olejovitý produkt obsahuje malé množství bisamino-disulfidu, ale nicméně potvrzuje, že produkt má strukturu odpovídající vzorci:



Příklady 3 až 27

Sloučeniny uvedené v tabulce 1 se připraví postupy popsány v příkladech 1 a 2. NMR data (v CDCl_3) těchto sloučenin jsou rovněž uvedeny v tabulce 1.

Tabulka 1

Příklad číslo	Struktura	NMR (v CDCl_3) ppm δ
3	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{Cl}-\text{S}-\text{N} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	0,7 až 2,0 (m, 7H), 1,29 (t, 3H), 3,31 (t, 2H), 4,05 (s, 2H), 4,16 (q, 2H).
4	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{Cl}-\text{S}-\text{N} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	1,26 (t, 3H), 2,34 (s, 3H), 4,13 (q, 2H), 4,59 (s, 2H), 6,9 až 7,5 (m, 4H).
5	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{Cl}-\text{S}-\text{N} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{OCH}_3 \end{array}$	1,18 (t, 3H), 3,67 (s, 3H), 4,08 (q, 2H), 4,46 (s, 2H), 6,9 až 7,5 (m, 4H).
6	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{Cl}-\text{S}-\text{N} \\ \\ \text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	1,29 (t, 3H), 4,19 (q, 2H), 4,53 (s, 2H), 7,1 až 7,8 (m, 5H).

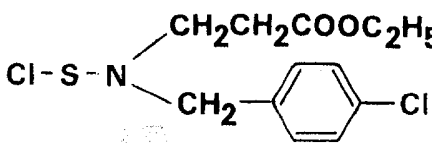
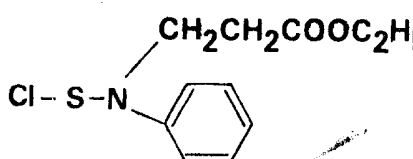
Příklad číslo	Struktura	NMR (v CDCl ₃) ppm δ
7		1,26 (t, 3H), 2,45 (s, 3H), 4,16 (q, 2H), 4,38 (s, 2H), 7,2 až 8,0 (m, 4H).
8		1,28 (t, 3H), 3,81 (s, 3H), 4,17 (q, 2H), 4,36 (s, 2H).
9		1,27 (t, 3H), 1,33 (t, 3H), 4,16 (q, 2H), 4,25 (q, 2H), 4,39 (s, 2H).
10		1,30 (t, 3H), 4,15 (q, 2H), 4,48 (s, 2H), 6,9 až 7,6 (m, 5H).
11		1,30 (t, 3H), 2,89 (t, 2H), 3,65 (t, 2H), 4,20 (s, 2H), 4,26 (q, 2H).
12		1,33 (d, 6H), 3,3 až 3,9 (m, 1H), 4,32 (s, 2H).
13		0,7 až 2,0 (m, 7H), 3,22 (t, 2H), 4,05 (s, 2H).
14		0,93 (t, 3H), 1,24 (t, 3H), 1,4 až 2,2 (m, 2H), 2,68 (t, 2H), 3,20 (t, 2H), 3,43 (t, 2H), 4,06 (q, 2H).
15		1,23 (t, 3H), 1,26 (d, 6H), 2,77 (t, 2H), 3,0 až 3,8 (m, 3H), 4,06 (q, 2H).

Příklad číslo

Struktura

NMR (v CDCl₃) ppm
δ

16	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3 \\ \\ \text{Cl}-\text{S}-\text{N} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	0,7 až 2,0 (m, 7H), 2,62 (t, 2H), 3,17 (t, 2H), 3,36 (t, 2H), 3,58 (s, 3H).
17	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{Cl}-\text{S}-\text{N} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \diagup \\ \text{CH}_2\text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	0,87 (d, 6H), 1,34 (t, 3H), 1,6 až 2,2 (m, 1H), 2,74 (t, 2H), 4,13 (q, 2H), 2,95 až 3,6 (m, 4H).
18	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{Cl}-\text{S}-\text{N} \\ \\ \text{C}(\text{CH}_3)_3 \end{array}$	1,26 (t, 3H), 1,39 (s, 9H), 2,76 (t, 2H), 3,53 (t, 2H), 4,14 (q, 2H).
19	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{Cl}-\text{S}-\text{N} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	0,6 až 2,0 (m, 14H), 2,62 (t, 2H), 3,19 (t, 2H), 3,39 (t, 3H), 4,02 (q, 2H).
20	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{Cl}-\text{S}-\text{N} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_{11} \end{array}$	0,8 až 2,3 (m, 10H), 1,24 (t, 3H), 2,65 (t, 2H), 2,8 až 3,5 (m, 3H), 4,06 (q, 2H).
21	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN} \\ \\ \text{Cl}-\text{S}-\text{N} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \diagup \\ \text{CH}_2\text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	0,91 (d, 6H), 1,7 až 2,5 (m, 1H), 2,5 až 3,2 (m, 4H), 3,39 (t, 2H).
22	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN} \\ \\ \text{Cl}-\text{S}-\text{N} \\ \\ \text{C}(\text{CH}_3)_3 \end{array}$	1,35 (s, 9H), 2,85 (t, 2H), 3,57 (t, 2H).
23	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN} \\ \\ \text{Cl}-\text{S}-\text{N} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN} \end{array}$	2,94 (t, 4H), 3,68 (t, 4H).
24	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{Cl}-\text{S}-\text{N} \\ \\ \text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	1,26 (t, 3H), 2,75 (t, 2H), 3,35 (t, 3H), 3,94 (s, 2H), 4,16 (q, 2H), 6,9 až 7,5 (m, 5H).

Příklad číslo	Struktura	NMR (v CDCl ₃) ppm δ
25		1,24 (t, 3H), 2,74 (t, 2H), 3,33 (t, 2H), 4,01 (s, 2H), 4,14 (q, 2H), 7,0 až 7,8 (m, 4H).
26		1,24 (t, 3H), 2,73 (t, 2H), 3,35 (t, 2H), 4,11 (q, 2H), 7,0 až 7,5 (m, 5H).

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob přípravy derivátů aminosulfenylchloridu obecného vzorce I



kde každý ze symbolů

R^1 a R^2 , které jsou stejné nebo různé, představuje (1) skupinu obecného vzorce $-X-COOR^3$, kde X představuje alkylenskupinu obsahující 1 až 6 atomů uhlíku a R^3 představuje alkylskupinu obsahující 1 až 8 atomů uhlíku nebo cykloalkylskupinu obsahující 3 až 6 atomů uhlíku; nebo (2) skupinu obecného vzorce $-Y-CN$, kde Y představuje alkylenskupinu obsahující 1 až 6 atomů uhlíku; a

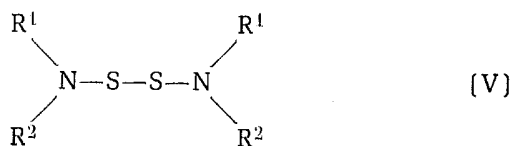
R^2 kromě toho dále představuje alkylskupinu obsahující 1 až 8 atomů uhlíku; a cykloalkylskupinu obsahující 3 až 6 atomů uhlíku; benzylskupinu, která je popřípadě substituovaná atomem halogenu, alkylskupinou obsahující 1 až 3 atomy uhlíku nebo alkoxykupinou obsahující 1 až 3 atomy uhlíku; fenylskupinu, která je popřípadě substituována atomem halogenu, alkylskupinou obsahující 1 až 3 atomy uhlíku nebo alkoxykupinou obsahující 1 až 3 atomy uhlíku; nebo skupinu obecného vzorce $-Z-R^4$, kde Z představuje karbonylskupinu nebo sulfonylskupinu a R^4 představuje alkylskupinu obsahující 1 až 6 atomů uhlíku, fenylskupinu, která je popřípadě substituována alkylskupinou obsahující 1 až 3 atomy uhlíku nebo atomem halogenu, alkoxykupinou obsahující 1 až 3 atomy uhlíku nebo fenoxyskupinu, vyznačující se tím, že se nechá

reagovat aminosloučenina obecného vzorce IV



kde

R^1 a R^2 mají shora uvedený význam, s chloridem siřným za vzniku bisaminodisulfidového derivátu obecného vzorce V



kde

R^1 a R^2 mají shora uvedený význam, načež se získaný bisaminodisulfidový derivát obecného vzorce V chloruje chloračným činidlem.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že reakce aminosloučeniny obecného vzorce IV s chloridem siřným se provádí v přítomnosti rozpouštědla.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že reakce aminosloučeniny obecného vzorce IV s chloridem siřným se provádí ve dvoufázovém systému skládajícím se z rozpouštědla a vody.

4. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že reakce aminosloučeniny obecného vzorce IV s chloridem siřným se provádí v přítomnosti bazické sloučeniny.

5. Způsob podle bodu 1, vyznačující se

tím, že reakce aminosloučeniny obecného vzorce IV s chloridem sirným se provádí při teplotě od -20 do $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ po dobu od 1 hodiny do 2 hodin.

6. Způsob podle bodů 1 až 5, vyznačující se tím, že se používá 0,5 molu chloridu sirného na 1 mol aminosloučeniny obecného vzorce IV.

7. Způsob podle bodu 1, vyznačující se

tím, že chlorace se provádí v přítomnosti rozpouštědla.

8. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že chlorace se provádí při teplotě od -20 do $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ po dobu od 1 do 2 hodin.

9. Způsob podle bodů 1, 7 a 8, vyznačující se tím, že se používá 0,5 až 5 molů chloračního činidla na 1 mol bisaminodisulfidového derivátu obecného vzorce V.