

URZĄD PATENTOWY w WARSZAWIE OPIS PATENTOWY

Nr 31586

Kl. 12 q, 6/01

MKP 607c

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Frankfurt n. M.

153/05

Sposób wytwarzania związków tioformamidowych

Zgłoszono 10 maja 1939

Udzielono 10 marca 1943

Pierwszeństwo: 12 maja 1938 (Niemcy)

Do wytwarzania związków tioformamidowych znane są rozmaite sposoby postępowania. Według jednej z najczęściej stosowanych metod związki tioformamidowe otrzymuje się przez ogrzewanie związków formamidowych z pięciosiarczkiem fosforu. Tę metodę postępowania nie można stosować wtedy, gdy związek formamidowy, przeznaczony do reakcji, zawiera jednocześnie dalsze grupy, zdolne do reakcji z pięciosiarczkiem fosforu, albo podczas ogrzewania z pięciosiarczkiem fosforu nie jest dostatecznie trwałe.

Obecnie wykryto, że również przez reakcję tioformamidu z aminami można otrzymywać odpowiednie podstawione przy

azocie związki tioformamidowe. Reakcja nieoczekiwanie zachodzi na ogół już w zwykłej temperaturze. W porównaniu z wyżej wspomnianą przemianą ma ona jednak tę zaletę, że praktycznie biorąc prawie nie zachodzą reakcje uboczne. Reakcja zachodzi korzystnie w obecności rozpuszczalników takich, jak woda, alkohole, eter, dwuoskany itd. Reakcję można również wykonywać i w ten sposób, że tioformamid wytwarza się z formamidu i pięciosiarczku fosforu w obecności aminy, ewentualnie w obojętnym rozpuszczalniku i z dodatkiem środków wiążących kwasy. Do reakcji są zwłaszcza odpowiednio bardziej zasadowe aminy z alifatycznie zwią-

zaną grupą aminową. Aminy te można stosować jako takie albo w postaci soli.

Związki tioformamidowe częściowo są ważnymi materiałami wyjściowymi do syntez chemicznych, a częściowo znajdują zastosowanie w technice, jako takie.

Przykład I. 6 g formamidu, 6 g pięciosiarczku fosforu i 100 cm³ dwuoksanu miesza się energicznie w kolbie w ciągu 12 godzin. Zlewa się roztwór dwuoksanowy i usuwa rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze 40°C. Pozostałość rozpuszcza się w 30 cm³ wody, sączy i miesza z roztworem 8,5 g piperydyny w 20 cm³ wody. Po 12 godzinach zakwasza się kwasem solnym i wstrząsa z chlorkiem metylenu. Po wysuszeniu za pomocą siarczana sodowego i usunięciu rozpuszczalnika destyluje się pozostałość pod ciśnieniem 14 mm w temperaturze 145°C jako żółty olej, który krzepnie na zimno. Jest to tioformylopiperydyna.

Ten sam związek otrzymuje się, jeżeli 6,1 g tioformamidu i 8,5 g piperydyny zmiesza się ze sobą bez rozpuszczalnika dobrze oziębiając. Po 12 godzinach zakwasza się kwasem solnym, nierozpuszczalny olej wyługowuje się eterem, roztwór eterowy suszy, uwalnia od eteru i pozostałość frakcjonuje.

Przykład II. Roztwór 12,7 g tioformamidu, otrzymanego według przykładu I, w 100 cm³ alkoholu miesza się z roztworem 15 g dwuetyloaminy w 50 cm³ wody. Po kilku godzinach żółtozabarwiony roztwór odparowuje się do sucha pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostałość wyługowuje się eterem. Roztwór eterowy suszy się siarczanem sodu i oddestylowuje eter. Pozostałość wrze pod ciśnieniem 15 mm w temperaturze 112 — 113°C. Otrzymuje się w ten sposób dwuetylotioformamid, jako żółty olej.

Dwuetylotioformamid otrzymuje się również, jeżeli prowadzi się reakcję, jak

podano w ustępie 2 przykładu I, bez rozpuszczalnika.

Przykład III. 11,3 g pięciosiarczku fosforu, 250 cm³ bezwodnego eteru i 11,3 g formamidu wstrząsa się w ciągu 12 godzin. Następnie zlewa się roztwór eterowy i uwalnia od eteru pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze pokojowej. Pozostałość rozpuszcza się w 100 cm³ alkoholu, przesącza na czysto i miesza z roztworem 26 g 2-metylo-4-amino-5-aminometylopirymidyny w 150 cm³ alkoholu. Po upływie krótkiego czasu przy niewielkim wzroście temperatury następuje wydzielenie się kryształów. Po kilku godzinach odsysa się i przekrystalizowuje z rozcieńczonego alkoholu. Otrzymuje się w ten sposób 2-metylo-4-amino-5-tioformamidometylopirymidynę w postaci białych kryształów o punkcie topnienia 193° C.

Ten sam związek otrzymuje się, jeżeli zamiast w alkoholu rozpuści się składniki w wodzie albo w rozcieńczonym dwuoksanie i złączy się roztwory.

Ten sam związek otrzymuje się również, jeżeli zamiast 26 g 2-metylo-4-amino-5-aminometylopirymidyny w 150 cm³ alkoholu zastosuje się roztwór 32 g jej węglanu w 200 cm³ wody.

Przykład IV. Z 2,26 g formamidu, 50 cm³ dwuoksanu i 2,26 g pięciosiarczku fosforu wytwarza się według przykładu II alkoholowy roztwór tioformamidu i miesza z roztworem 3,5 g aniliny w 40 cm³ alkoholu. Po 12 godzinach odparowuje się do sucha pod zmniejszonym ciśnieniem i wyługowuje rozcieńczonym kwasem solnym. Nierozpuszczalną pozostałość wyługowuje się rozcieńczonym ługiem sodowym i zasadowy roztwór zakwasza kwasem octowym. Wypadające kryształy odsysa się i przekrystalizowuje z wody. Otrzymuje się tioformyloanilinę w postaci białych kryształów o punkcie topnienia 138° C.

Przykład V. Surowy preparat tiofor-

mamidowy, otrzymany według przykładu IV, rozpuszcza się w 20 cm³ chloroformu i miesza z roztworem 5,4 g 6-aminochinoliny w chloroformie. Po 12-u godzinach roztwór chloroformowy wytrząsa się z rozcieńczonym ługiem sodowym i słabo zakwasza ług sodowy kwasem octowym. Strącone kryształy odsysa się i przekrystalizowuje z acetonu. Otrzymuje się białe kryształy 6-tioformyloamidochinoliny o punkcie topnienia 238°C.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób wytwarzania związków tioformamidowych, znamieny tym, że na tioformamid działa się aminami pierwszorzędowymi albo drugorzędowymi.

I. G. Farbenindustrie
Aktiengesellschaft
Zastępca: M. Skrzypkowski
rzecznik patentowy