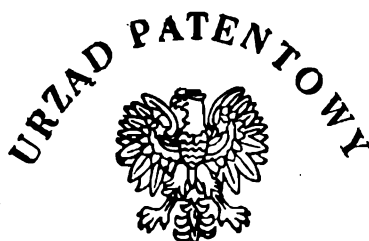


Opublikowano dnia 20 stycznia 1958 r.



C 04 g 17/00

POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 40467

Kl. 12 o, 24

VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“

Leuna, Niemiecka Republika Demokratyczna

Sposób wytwarzania związków organicznych zawierających siarkę i azot

Patent trwa od dnia 20 kwietnia 1956 r.

Pierwszeństwo: 30 listopada 1955 r. dla zastrz. 1, 3.

27 grudnia 1955 r. dla zastrz. 2

(Niemiecka Republika Demokratyczna).

Stwierdzono, że otrzymuje się cenne organiczne związki zawierające siarkę i azot, jeśli na związki zawierające grupę ketonową działać siarką przy jednoczesnym działaniu amoniaku, najkorzystniej w temperaturze pokojowej.

Tego rodzaju działanie siarki i amoniaku na tak zwane ketozwiązki nie było dotychczas znane.

Powstające w tej reakcji produkty są też zupełnie nowe.

Sposób według wynalazku przeprowadza się tak, że do zawiesiny utworzonej z 1 mola siarki i 2 moli ketonu wprowadza się gazowy amoniak w temperaturze pokojowej.

Reakcję można również prowadzić w obecności rozpuszczalników takich, jak alkohole, benzen, toluen i różne etery itd., które to związki destylują wraz z wodą, powstającą w czasie reakcji. Stosowanie tych rozpuszczalników jest

szczególnie wskazane wtedy, gdy reakcji poddaje się stałe ketozwiązki.

Stwierdzono również, że otrzymuje się te same cenne produkty, jeżeli reakcję prowadzić nie z siarką elementarną, lecz z siarką związaną w postaci siarczków, np. przy zastosowaniu wielosiarczku. W tym przypadku na mieszaninę ketozwiązków i wielosiarczku działa się gazowym amoniakiem, przy czym wielosiareczek i ketozwiązek można rozpuścić w wodzie albo w innym odpowiednim rozpuszczalniku.

Jako wielosiarczki nadają się wielosiareczek amonowy, wielosiareczek sodowy i inne nieorganiczne wielosiarczki. W podobny sposób do procesu można zastosować również wielosiarczki organiczne, na przykład wielosiareczek dwuetylu, wielosiareczek dwupropylu itd.

Jako składnik reakcji zawierający grupę ketonową mogą być stosowane wszystkie ketony,

które można ująć ogólnym wzorem $R_1R_2-CH-CO-CH_2-R_3$ (gdzie R_1, R_2, R_3 może również oznaczać H), to znaczy takie ketony, które posiadają w bezpośrednim sąsiedztwie grupy ketonowej co najmniej jedną grupę CH — i jedną grupę CH_2 .

Do nich należą również takie ketony, które zawierają dalsze podstawniki, jak grupę amonową, wodorotlenową, karboksylową itd., albo również rodniki aromatyczne, cykloalifatyczne i heterocykliczne. Na koniec mogą znaleźć zastosowanie również ketony nienasycone.

Powstające, zgodnie z wynalazkiem, organiczne związki siarki i azotu, stanowią cenne półprodukty lub gotowe produkty dla przemysłu farmaceutycznego.

Mogą one być również użyte do wytwarzania środków do zwalczania szkodników, do konserwacji drewna, do zwalczania chwastów, do zabezpieczania przed rdzą i starzeniem.

Przykład I. 144 g metyloetyloketonu miesza się z 32 g siarki (kwiatu siarczanego lub sproszkowanej siarki laseczkowej). Do tej zawiesiny wprowadza się gazowy amoniak, dopóki siarka nie przejdzie do roztworu, przy czym mieszaninę można ogrzewać do temperatury 80°C . Ciemnobrązową mieszaninę reakcyjną zadaje się eterem i alkaliczny roztwór przemywa wodą. Po odpędzeniu eteru i po przedestylowaniu pozostałości otrzymuje się 135 g związku o składzie $C_8H_{15}NS$ i o temperaturze wrzenia 70°C pod ciśnieniem 6 mm Hg. Wydajność wynosi 85 — 90% teorii.

Przykład II. 172 g dwuetyloketonu miesza się z 32 g siarki (kwiatu siarczanego lub sproszkowanej siarki laseczkowej). Do tej zawiesiny wprowadza się gazowy amoniak. Dalsza przeróbka może być prowadzona jak opisano w przykładzie I, albo mieszaninę reakcyjną rozpuszcza się w benzenie lub innym obojętnym rozpuszczalniku i przemywa wodą. Otrzymuje się 150 g oleju o składzie $C_{10}H_{19}NS$ i o temperaturze wrzenia 97°C pod ciśnieniem 10 mm Hg. Wydajność odpowiada 80 — 85% teorii.

Przykład III. 344 g estru etylowego kwasu 4-acetylowalerianowego miesza się z 32 g siarki i następnie traktuje gazowym amoniakiem. Brązowo zabarwiony produkt reakcji rozcieńcza się eterem i starannie przemywa wodą. Roztwór eterowy zagęszcza się przez oddestylowanie eteru, a pozostałość destyluje się pod wysoką próżnią. Otrzymuje się 220 g ciągliwego prawie bezbarwnego oleju o składzie $C_{18}H_{21}ONS$ i o temperaturze wrzenia 100°C pod ciśnieniem 0,001 mm Hg.

Wydajność odpowiada 60 — 70% teorii.

Przykład IV. 196 g cykloheksanonu miesza się z 32 g siarki i następnie traktuje amoniakiem. Po zakończeniu reakcji, co objawia się zniknięciem siarki i rozpoczynającym się spadkiem temperatury, można postępować dalej zgodnie z przykładami I — III, albo też pozostawia się mieszaninę reakcyjną w spokoju w ciągu nocy. W tym czasie tworzy się stała masa krystaliczna, z której odsysa się ciemny olej. Lepkie jeszcze kryształy przekształtują się z benzyny, eteru lub eteru dwupropylowego.

Otrzymuje się 165 g związku o składzie $C_{12}H_{19}NS$ i temperaturze wrzenia $160-164^{\circ}\text{C}$ pod ciśnieniem 10 mm Hg. Wydajność odpowiada 75 — 80% teorii.

Przykład V. 228 g dwu-n-propyloketonu miesza się z 32 g siarki i 500 ml benzenu (albo z innym rozpuszczalnikiem, destylującym wraz z wodą). W temperaturze wrzenia wprowadza się amoniak tak długo, dopóki nie przestanie destylować benzen z zawartością wody. Mieszaninę reakcyjną zawierającą benzen przemywa się wodą i następnie poddaje destylacji próżniowej. Powstaje 166 g związku o składzie $C_{14}H_{27}NS$ i temperaturze wrzenia 130°C pod ciśnieniem 8 mm Hg. Wydajność odpowiada 70% teorii.

Przykład VI. 196 g cykloheksanonu dodaje się do wodnego roztworu wielosiarczku sodowego (utworzonego z 31 g Na_2S w 150 ml wody i 32 g sproszkowanej siarki). Mieszaninę przy dobrym mieszaniu poddaje się w ciągu 2 godzin działaniu słabego strumienia amoniaku w temperaturze 45°C . Następnie mieszaninę reakcyjną ekstrahuje się eterem i wyciąg eterowy suszy się. Przez oziębienie roztworu eterowego otrzymuje się 125 g związku o składzie $C_{12}H_{19}NS$, którego temperatura topnienia wynosi 82°C . Wydajność odpowiada 60% teorii.

Przykład VII. 144 g butanonu dodaje się do wodnego roztworu wielosiarczku sodowego (wytworzonego z 31 g Na_2S w 150 ml wody i 32 g sproszkowanej siarki). Mieszaninę przy dobrym mieszaniu w ciągu 2 godzin poddaje się działaniu strumienia amoniaku. Następnie ekstrahuje się ją eterem i wyciąg eterowy suszy. Po odpędzeniu eteru destyluje w temperaturze 82°C pod ciśnieniem 18 mm Hg 105 g związku o składzie $C_8H_{15}NS$. Wydajność odpowiada 65 — 70% teorii.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania związków organicznych, zawierających siarkę i azot, znamien-

- ny tym, że na związek zawierający grupę ketonową działa się siarką elementarną przy jednoczesnym działaniu amoniaku, najkorzystniej w temperaturze pokojowej.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że zamiast siarki elementarnej stosuje się wielosiarczek.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że reakcję prowadzi się w obecności rozpuszczalników.

VEB Leuna — Werke

„Walter Ulbricht”

Zastępca: Kolegium Rzeczników Patentowych