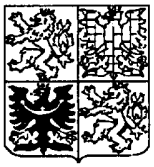
PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:
285 486

(19)
ČESKÁ REPUBLIKA



ÚŘAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **1784-97**
(22) Přihlášeno: **11. 06. 97**
(40) Zveřejněno: **16. 12. 98**
(Věstník č. 12/98)
(47) Uděleno: **16. 06. 99**
(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: **11. 08. 99**
(Věstník č. 8/99)

(13) Druh dokumentu: **B6**
(51) Int. Cl.[6]:
C 07 C 319/20
C 07 C 323/07
B 01 J 27/122

(73) Majitel patentu:
FARMAK, A. S., Olomouc, CZ;

(72) Původce vynálezu:
Hradil Pavel Ing. CSc., Olomouc, CZ;
Gabriel Roman Ing., Olomouc, CZ;
Indrák Přemysl RNDr. CSc., Olomouc, CZ;
Šlézar Petr Ing., Olomouc, CZ;
Zatloukal Marek RNDr., Šumperk, CZ;

(54) Název vynálezu:
Způsob přípravy 2-bromthioanisolu

(57) Anotace:
Způsob přípravy 2-bromthioanisolu rozkladem 2-(methylthio)benzendiazoniových solí v prostředí zředěné kyseliny bromovodíkové za přítomnosti měďnaté soli, která působí jako katalyzátor při teplotě od 0 °C do teploty varu reakční směsi. Rozklad lze rovněž provést za přítomnosti organických rozpouštědel.

CZ 285 486 B6

Způsob přípravy 2–bromthioanisolu

Oblast techniky

Vynález se týká nového způsobu přípravy 2–bromthioanisolu.

Dosavadní stav techniky

V chemické praxi je pro přípravu 2–bromthioanisolu známo několik syntéz.

Kupříkladu je známa příprava bromací thioanisolu bromem v sirouhlíku /Van Hove: Bull.Cl.Sci.Acad.R.Belg.: 5, 930 (1926)/. Nevýhodou této přípravy při průmyslové realizaci je znečištění 2–bromthioanisolu velkým množstvím 4–bromthioanisolu, který vzniká přednostně. Další nevýhodou je použití sirouhlíku vzhledem k jeho požární a toxikologické charakteristice.

Existuje také syntéza vycházející z 2–brombenzylbromidu, který je na 2-bromthioanisol převáděn reakcí s methylmerkaptanem /Braslow R. a kol.: J. Am.Chem.Soc. 90, 4051, (1968)/. Nevýhodou této syntézy jsou ekonomické a ekologické důvody.

Další známý postup vychází z 2–bromthiofenolu, který je methylován dimethylsulfátem v alkalickém prostředí /Bailey a kol.: J. Chem. Soc. B. 1446 (1971)/. Nevýhodou tohoto postupu je obtížná dostupnost a vysoká cena 2–bromthiofenolu.

Je znám také postup vycházející z 2–aminothioanisolu, který reakcí s dusitanem sodným v kyselém prostředí poskytuje odpovídající diazoniovou sůl, jež je na 2–bromthioanisol transformována rozkladem v prostředí zředěné kyseliny sírové za přítomnosti bromidu měďného /Brand, Stallmann: Chem. Ber. 54, 1582 (1921)/. Nevýhodou tohoto postupu při průmyslové realizaci je přítomnost sloučenin mědi v odpadních vodách i v tuhých odpadech. Vzhledem k tomu, že měď je vysoce toxická pro mikroorganismy, je nutno takto kontaminovanou odpadní vodu komplikovaně čistit, eventuálně spalovat. Tuhé odpady s obsahem mědi je také nutné vzhledem k jejich toxicitě ukládat na skládky toxického odpadu.

2–bromthioanisol je v současné době připravován pouze laboratorně v menších množstvích. Při průmyslovém zvládnutí tohoto typu syntézy je nutné věnovat velkou pozornost zpracování odpadu.

Podstata vynálezu

Uvedené nevýhody dosud známých a používaných postupů řeší předložený vynález, kterým je způsob přípravy 2–bromthioanisolu rozkladem 2–(methylthio)benzendiazoniových solí.

Podstatou vynálezu je, že rozklad se provádí v prostředí zředěné kyseliny bromovodíkové za přítomnosti měďnaté soli, která působí přímo jako katalyzátor při teplotě od 0 °C do teploty varu reakční směsi.

Další podstatou vynálezu je, že rozklad lze provést za přítomnosti organických rozpouštědel.

Hlavní význam provedení postupu podle vynálezu představuje využití měďnaté soli jako katalyzátoru výměny diazoskupiny za halogen. Měďnatá sůl zůstává po skončení reakce v roztoku a může být izolována ve formě nerozpustné soli, kterou lze po úpravě použít při

opakování reakce. Regenerace mědi se pohybuje od 90 do 95 %, čímž dojde k úspoře surovinových nákladů a významné redukci nákladů na likvidaci odpadů.

Skutečnost, že je jako katalyzátor používána měďnatá sůl místo měďné, vůbec není samozřejmá a byla ověřována na základě velkého počtu experimentů, kdy byly zkoušeny i jiné druhy katalýzy. Daleko nejvýhodnější se ukázalo použití měďnatých iontů.

Vynález je blíže objasněn v následujících příkladech provedení. Tyto příklady mají výhradně ilustrativní charakter a v žádném ohledu neomezují rozsah vynálezu.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

K suspenzi 11,77 g 2–aminothioanisolu hydrobromidu v 31 ml vody a 9 ml 48% kyseliny bromovodíkové se postupně přidá při teplotě 0 až 5 °C za intenzivního míchání roztok 4,5 g dusitanu sodného v 8 ml vody.

Vzniklý roztok diazoniové soli se postupně přidá k roztoku bromidu měďnatého, připraveného rozpuštěním 6,2 g zásaditého uhličitanu měďnatého v 18,9 ml 48% kyseliny bromovodíkové a 20 ml vody. Teplota reakční směsi při přidávání roztoku diazoniové soli k roztoku bromidu měďnatého se udržuje v rozmezí od 80 do 90 °C, přičemž reakční směs silně pění vlivem uvolňujícího se dusíku.

Po přidání roztoku diazoniové soli se reakční směs míchá 1 hodinu při teplotě od 80 do 90 °C, potom se ochladí na teplotu místnosti a surový 2–bromthioanisol se extrahuje z reakční směsi 5x 15 ml ethylacetátu. Spojené ethylacetátové extrakty se vytřepou postupně 20 ml vody, 20 ml 3% roztoku hydroxidu sodného a 2x 20 ml vody do neutrálního pH. Ethylacetát se oddestiluje a surový 2–bromthioanisol se vakuově předestiluje.

Výtěžek činí 6,5 g (59,6 % th.), obsah stanovení plynovou chromatografií je 98 %.

Příklad 2

K suspenzi 11,77 g 2–aminothioanisolu hydrobromidu v 31 ml vody a 9 ml 48% kyseliny bromovodíkové se postupně přidá při teplotě 0 až 5 °C za intenzivního míchání roztok 4,5 g dusitanu sodného v 8 ml vody.

Vzniklý roztok diazoniové soli se postupně přidá k refluxujícímu dvoufázovému systému skládajícímu se z 25 ml toluenu a roztoku bromidu měďnatého, připraveného rozpuštěním 9,3 g zásaditého uhličitanu měďnatého, připraveného rozpuštěním 9,3 g zásaditého uhličitanu měďnatého v 18,9 ml 48% kyseliny bromovodíkové a 20 ml vody, přičemž reakční směs silně pění vlivem uvolňujícího se dusíku.

Po přidání roztoku diazoniové soli se reakční směs refluxuje 0,5 hodiny, potom se ochladí na teplotu místnosti a oddělí jednotlivé fáze.

Toluenová fáze se uschová a vodná fáze se extrahuje 3x15 ml toluenu. Uschovaná toluenová fáze spolu s ostatními toluenovými fázemi se spojí a extrahují se postupně 20 ml vody, 20 ml 3% roztoku hydroxidu sodného a 2x 20 ml vody do neutrálního pH.

Z toluenového extraktu se oddestiluje toluen a destilační zbytek, tj. surový 2–bromthioanisol, se rektifikuje za vakua. Jímá se frakce o bodu varu 99–100 °C/3 mm.

Výtěžek činí 7,2 g (66 % th.), obsah stanovený plynovou chromatografií je 98 %.

Příklad 3

K suspenzi 11,77 g 2–aminothioanisolu hydrobromidu v 31 ml vody a 9 ml 48% kyseliny bromovodíkové se postupně přidá při teplotě 0 až 5 °C za intenzivního míchání roztok 4,5 g dusitanu sodného v 8 ml vody.

Vzniklý roztok diazoniové soli se postupně přidá k 25 ml kyseliny octové a roztoku bromidu měďnatého, připraveného rozpuštěním 6,2 g zásaditého uhličitanu měďnatého v 18,9 ml 48% kyseliny bromovodíkové a 20 ml vody. Teplota reakční směsi při přidávání roztoku diazoniové soli se udržuje v rozmezí od 80 do 90 °C, přičemž reakční směs silně pění vlivem uvolňujícího se dusíku.

Po přidání roztoku diazoniové soli se reakční směs míchá 1 hodinu při teplotě 80 až 90 °C, potom se ochladí na teplotu místnosti a surový 2–bromthioanisol se extrahuje z reakční směsi 5x 15 ml toluenu. Spojené toluenové fáze se extrahují postupně 20 ml vody, 20 ml 3% roztoku hydroxidu sodného a 2x 20 ml vody do neurálního pH.

Surový 2–bromthioanisol (9,9 g) se podrobí vakuové destilaci a získá se 8,2 g čistého 2–bromthioanisolu (76 % th.), obsah stanovený plynovou chromatografií je 98 %.

Příklad 4

K suspenzi 12,57 g 2–aminothioanisolu hydrogensulfátu v 31 ml vody a 9 ml 48% kyseliny bromovodíkové se postupně přidá při teplotě 0 až 5 °C za intenzivního míchání roztok 4,5 g dusitanu sodného v 8 ml vody.

Vzniklý roztok diazoniové soli se postupně přidá k 25 ml isopropanolu a roztoku bromidu měďnatého, připraveného rozpuštěním 6,2 g zásaditého uhličitanu měďnatého v 18,9 ml 48% kyseliny bromovodíkové a 20 ml vody. Teplota reakční směsi při přidávání roztoku diazoniové soli se udržují při teplotě 0 °C, přičemž reakční směs silně pění vlivem uvolňujícího se dusíku.

Po přidání roztoku diazoniové soli se reakční směs míchá 20 hodin při teplotě místnosti.

Surový 2–bromthioanisol se extrahuje z reakční směsi 5x 15 ml toluenu. Spojené toluenové fáze se extrahují postupně 20 ml vody, 20 ml 3% roztoku hydroxidu sodného a 2x 20 ml vody do neutrálního pH.

Surový 2–bromthioanisol (9,9 g) se podrobí vakuové destilaci a získá se 8,2 g čistého 2–bromthioanisolu (76 % th.), obsah stanovený plynovou chromatografií je 98 %.

Vodnou fázi lze u všech uvedených příkladů zpracovat s uhličitanem alkalického kovu nebo oxidem uhličitým, čímž se vysráží nerozpustný zásaditý uhličitan měďnatý, který se odfiltruje a po rozpuštění v kyselině bromovodíkové ji lze opět použít jako katalyzátor do další šarže. Odfiltrovaná vodná fáze má nejméně o 1 řád nižší koncentraci kationtů Cu^{2+}. Residuální měď lze z takto upravené vodné fáze odstranit cementačně (vymícháním se železným prachem) pod mez detekce.

Postup regenerace katalyzátoru

Spojené vodné vrstvy po několika šaržích 2–bromthioanisolu (560 g obsahující 25,0 g Cu^{2+}) se předloží do 4 l reaktoru, za míchání se přidá roztok 85 g uhličitanu sodného v 1 l vody – pH vodné vrstvy se upraví na 9. Vyloučená sraženina se odsaje, promyje 2x 400 ml vody a vysuší do konstantní hmotnosti.

Množství regenerované Cu^{2+}: 23,7 g (94,8 %)

Regenerovaný katalyzátor se rozdělí na jednotlivé šarže, které se podle potřeby rozpustí ve stechiometrickém množství 48% kyseliny bromovodíkové. Matečné louhy po odfiltrování katalyzátoru se okyselí cca 10 ml koncentrované kyseliny chlorovodíkové na pH cca 2, přidá se 10 g práškového železa, suspenze se zamíchá, poté se nechá 3 hodiny stát a zfiltruje se. Obsah Cu^{2+} ve filtrátu je po této úpravě pod mezí detekce.

Průmyslová využitelnost

Způsob přípravy 2–bromthioanisolu podle vynálezu je možno výhodně uplatnit ve výhodných technicko–ekonomických i ekologických podmínkách, při současném dodržení dostatečně vysoké výtěžnosti a zachování potřebné čistoty i za mírných reakčních podmínek. Náhrada doposud známé měďné soli mědňatou jako přímo působícího katalyzátoru totiž eliminuje tvorbu regenerovatelných pevných a kapalných toxických odpadů.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob přípravy 2–bromthioanisolu rozkladem 2–(methylthio)benzendiazoniových solí v prostředí zředěné kyseliny bromovodíkové, **vyznačující se tím**, že rozklad se provádí za přítomnosti měďnaté soli, která působí přímo jako katalyzátor při teplotě od 0 °C do teploty varu reakční směsi.

2. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že rozklad se provádí za přítomnosti organických rozpouštědel.

Konec dokumentu