



УКРАЇНА

(19) UA (11) 75374 (13) C2

(51) МПК

C07C 319/02 (2006.01)

C07C 321/26 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

## (54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ТІОФЕНОЛІВ

1

(21) 2003054183

(22) 09.10.2001

(24) 17.04.2006

(86) РСТ/ЕР01/11653, 09.10.2001

(31) 2000/00

(32) 11.10.2000

(33) CH

(46) 17.04.2006, Бюл. № 4, 2006 р.

(72) Сайферт Готфрід, CH, Урвайлер Бернхард, CH

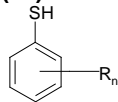
(73) СІНГЕНТА ПАРТІСІПЕЙШНС АГ, CH

(56) DE 433103, C, 20.08.1926

US 5428002, A, 27.06.1995

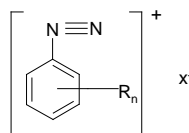
US 5332717, A, 26.07.1994

(57) Спосіб одержання тіофенолу формули (I)



2

у якій  $n$  - ціле число від 1 до 5, а  $R$  - атом водню, алкіл, гідроксialкіл, алкіламіно, діалкіламіно, алкеніл, алкініл, алкокси, алкілтіо, феніл, нафтил, фенокси, фенілтіо, атом галогену, гідроксил, меркапто, карбоксил, сульфогрупа або гетероциклі, взаємодією фенілдіазонієвої солі формули (II)



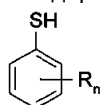
у якій  $n$  і  $R$  мають вказані значення, а  $X$  - атом галогену або бісульфат, із сіркою при підвищеній температурі в присутності водної основи і виділенням сполуки формули I.

Даний винахід стосується нового способу одержання тіофенолів і їх застосування як проміжних продуктів при одержанні гербіцидів ізобензофуранового типу.

Відповідно [до роботи Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl), том 9, 12 (1955)], тіофеноли можуть бути отримані, наприклад, діазотуванням аніліну і наступною реакцією отриманої діазонієвої солі з етилксантогенатом калію в основному спиртовому середовищі. [У Chem. Ber. 10, 2959 (1968)] йдеться про те, що тіофеноли можуть бути отримані реакцією фенілдіазонієвої солі з полісульфідом натрію. Відповідно до [The Chemistry of the Thiol Group, частина 1, 220 (1974) і Chem. Ber. 120, 1161], замість полісульфідів можуть бути також використані дисульфідиди, і як прийнятний реагент [у Pestic. Sci. 1996, 47, 332] вказаний динатрійсульфід.

Було встановлено, що одержання тіофенолів може бути значно поліпшено, якщо в реакції відповідних фенілдіазонієвих солей замість ксантогенатів, полісульфідів або сульфідів використовувати елементарну сірку.

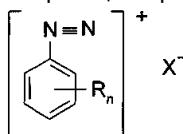
Таким чином, об'єктом даного винаходу є спосіб одержання тіофенолів формули



у якій

 $n$  означає ціле число від 1 до 5, а

$R$  означає водневий атом, алкіл, гідроксialкіл, алкіламіно-, діалкіламіно-, алкеніл, алкініл, алкокси, алкілтіо, феніл, нафтил, фенокси, фенілтіо, атом галогену, гідроксил, меркапто-, карбоксил, сульфо-, гідроксиламіногрупу або гетероциклі, реакцією фенілдіазонієвої солі формули



у якій  $n$  і  $R$  мають вказані значення, а  $X$  означає атом галогену або бісульфат, із сіркою при підвищеній температурі в присутності водної основи і виділенням сполук формули I.

(13) C2

(11) 75374

(19) UA

У сполук формули I у переважному варіанті  $\eta$  означає ціле число від 1 до 3. Значення  $\eta$  переважно становить 2. Було встановлено, що ці сполуки формули I, які містять карбоксильну або сульфогрупу, або їх солі особливо прийнятні і являють особливу цінність. Було показано, що сполука формули I, яка, зокрема, містить карбоксильну групу в орто-положенні і гідроксіалкільну групу, переважно групу  $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})$ , у мета-положенні (3-є положення), виявляється особливо ефективною. Фенілдіазонієва сіль формули II, що відповідає цій сполуці, міститься у водному розчині в залежній від pH гідролізній рівновазі з відповідною замкнутою лактоноюв формою, з 7-меркапто-3-метил-3Н-ізобензофуран-1-оном. Таку сполуку можна успішно застосовувати при одержанні гербіцидів ізобензофуранонового типу.

У загальному сполуки формул I і II, які містять суміжні відносно один одного замісники, здатні спільно утворювати (конденсоване) кільце, наприклад карбоксильну групу в орто-положенні і гідроксіалкільну групу в мета-положенні, знаходяться у водному розчині в залежній від pH рівновазі з відповідною замкнутою формою, наприклад з лактоноюв формою, зокрема формою 5-членного циклічного лактону, наприклад як 7-меркапто-3-метил-3Н-ізобензофуран-1-он, який особливо легко утворюється в кислотному розчині. Як правило із збільшенням розміру кільця тенденція до утворення кільця зменшується. 6- і 7-членні кільця звичайно утворюються менш легко, ніж 5-членні кільця.

Таким чином, спосіб відповідно до винаходу охоплює також одержання тих замкнутих форм сполук формули I, у яких два замісники R утворюють конденсоване кільце.

Алкільні радикали, згадані серед значень R, у переважному варіанті містять від 1 до 4 вуглецевих атомів кожен і включають, наприклад, метил, етил, пропіл, бутіл і їх розгалужені ізомери. Переважні алкокси-, алкілтіо- і гідроксіалкільні радикали дериватизують із згаданих алкільних радикалів. Алкенільні й алкінільні радикали R у переважному варіанті містять від 2 до 4 вуглецевих атомів кожен і включають, наприклад, етеніл, пропеніл, етиніл, пропініл, так само як і розгалужені ізомери цього останнього і пропенілу, а також бутеніл, бутиніл і їх розгалужені і диненасичені ізомери. Поняття гідроксил (-OH), меркапто- (-SH), сульфогрупа (-SO<sub>3</sub>H) і карбоксил (-CO<sub>2</sub>H) також у кожному випадку включають їх сольові форми, наприклад солі лужних металів, лужноземельних металів і амонію. Термін "гетероциклі" розуміють як такий, що охоплює в переважному варіанті 4-8-членні насичені і ненасичені кільця, кожне з яких містить принаймні один гетероатом, вибраний з атомів азоту, сірки і кисню. Їх приклади включають піридил, фураніл, тіофураніл, оксетаніл, тіазиніл, морфолініл, піперазиніл, піридазиніл, піразиніл, тіопіраніл, піразоліл, піримідиніл, триазиніл, ізофураніл, піраніл, піперидил, піколініл, тіадіазолініл, тіетаніл, триазоліл, оксазоланіл, тіоланіл, азепініл, тіазоліл, ізотіазоліл, імідазоліл і піроліл.

У переважному варіанті сірку використовують у формі порошку. Перевагу віддають застосуванню від 1,2 до 5 молів, переважно від 1,5 до 3 молів, сірки на моль фенілдіазонієвої солі.

Діазонієві солі одержують за відомим методом дозуванням розчину нітриту натрію в кислий розчин відповідного аміну у воді при температурі приблизно від -5°C до +5°C.

Вираз "підвищена температура" у переважному варіанті означає температурний діапазон від 20 до 100°C. Особливо вигідно здійснювати процес в інтервалі від 30 до 80°C.

У переважному варіанті прийнятна водна основа являє собою водний розчин гідроксиду лужного або лужноземельного металу або амонію. Перевагу віддають застосуванню від 2,5 до 5 молів, переважно від 1,5 до 3 молів, основи на моль діазонієвої сполуки. Якщо фенілдіазонієва сіль формули II уже містить як замісники кислотні групи, у переважному варіанті для кожної кислотної групи потрібно додатковий моль основи.

Спосіб відповідно до винаходу має основну перевагу, яка полягає в тому, що його можна здійснювати у великому, промисловому масштабі. Спосіб полягає в тому, що звичайно у водну основу при підвищеній температурі вводять сірку й у неї ж дозують діазонієву сіль формули II.

Спосіб відповідно до винаходу можна здійснювати або проведенням безперервного, або переривчастого процесу (не безперервного, періодичного процесу), причому перевагу віддають переривчастому процесу. У переважному варіанті як переривчасті, так і безперервні реакційні процеси проводять у посудині з мішалкою або в каскаді посудин з мішалками.

Було встановлено, що для виділення тіолів додаванням сульфату натрію, бісульфату натрію або діоксиду сірки доцільно надлишок сірки перетворювати в тіосульфат натрію. Далі реакційний розчин підкисляють, внаслідок чого тіол відокремлюється і його можна виділити з водного розчину солі. Для додаткового очищення можна відганяти фенілтіол.

Значення виходу виділеного тіолу звичайно становлять від 80 до 100%. Хімічний вихід у реакційній суміші звичайно перевищує 95%.

Спосіб відповідно до винаходу в порівнянні зі способами, відомими в даній галузі техніки, характеризується наступними перевагами:

його можна здійснювати у великому, промисловому масштабі,

реакційний процес є простим, особливо в порівнянні з дисульфідним варіантом, у якому з метою пригнітити заміну діазогрупи водневим атомом дисульфідний розчин і розчин діазосполуки необхідно дозувати у водну основу одночасно, при цьому не утворюються токсичні допоміжні продукти, як це переважно відбувається у випадку ксантогенатного методу, при здійсненні якого під час обробки в молярних кількостях утворюються COS,

у порівнянні з дисульфідним і полісульфідним варіантом реакція відбувається дуже селективно,

у результаті продукти одержують зі значеннями виходу аж до 98%,

його можна здійснювати в універсальному устаткуванні.

Тіоли формули I, отримані відповідно до винаходу, використовують, зокрема, як проміжні продукти при одержанні гербіцидів ізобензофуранонового типу, які описані, [наприклад, у US 5332717 і US

5428002].

Винахід додатково проілюстрований у наступних прикладах.

Приклад 1. Одержання 7-меркапто-3-метил-3Н-ізобензофуран-1-ону

У першому реакторі 203г 2-аміно-6-(1-гідроксіетил)бензойної кислоти (натрієва сіль) у формі 50%-ного водного розчину (1,0моля) і 181г 40%-ного водного розчину нітриту натрію (1,05моля) одночасно вводять у 428г соляної кислоти (32%). Після завершення реакції надлишок нітриту руйнують додаванням сульфамінової кислоти.

В другому реакторі 800г гідроксиду натрію у формі 30%-ного розчину і 71г порошкоподібної сірки (2,20моля) витримують при 60°C і перемішують протягом 60хв. В утворену суміш додають розчин діазонієвої солі, приготовлений у першому реакторі, причому відповідний тіол одержують з

виділенням азоту.

Для обробки в реакційну суміш додають 300г толуолу і 195г бісульфіту натрію (0,75моля) у формі 40%-ного водного розчину. При температурі 80°C з використанням оцтової кислоти значення рН доводять до 8, у результаті чого замикається фталідне кільце, а надлишок сірки перетворюють у тіосульфат. При 30°C внаслідок подальшого зниження рН до 6 тіол вивільняють і розчиняють у толуольній фазі. Толуольну фазу відокремлюють і додають у неї 5г трифенілфосфіну і 150г води. Здійснюють нагрівання до приблизно 30°C і значення рН доводять до 11, завдяки чому фенілтіол у формі його натрієвої солі розчиняється у водній фазі, з якої у формі водного розчину 7-меркапто-3-метил-3Н-ізобензофуран-1-он може бути виділений у формі його натрієвої солі з виходом 85% (у перерахунку на 2-аміно-6-(1-гідроксіетил)бензойну кислоту).