

Descriere:

Invenția se referă la chimia organică, în special la un procedeu de obținere a acizilor izotiocianatobenzoici. Astfel de compuși manifestă proprietăți fungicide sau antivirolice și pot fi utilizați la obținerea unor noi compuși biologic activi cu aplicație în agricultură, medicină și alte domenii.

Este cunoscut procedeu de obținere a acizilor izotiocianatobenzoici prin interacțiunea acizilor aminobenzoici cu un exces de tiofosgen la temperatură de 10...15°C. Randamentul acizilor izotiocianatobenzoici atinge 42...74,8% [1-3].

Dezavantajul principal al acestui procedeu este utilizarea tiofosgenului, care posedă toxicitate înaltă și un cost de producere ridicat.

Mai apropiat după esența tehnică și rezultatul obținut este procedeu de obținere a arilizotiocianatelor prin fierberea amestecului format din N-aril-N',N'-dimetiltiouree, acid clorhidric (18%) și toluen timp de 2...2,5 ore. Randamentul arilizotiocianatelor constituie 92...97% [4].

Dezavantajul acestui procedeu constă în faptul că mediul apos și excesul mare de acid mineral micșorează randamentul acizilor izotiocianatobenzoici, când în calitate de substraturi servesc N-carboxifenil-N',N'-dimetiltioureele. Grupa polară carboxil micșorează solubilitatea reagenților în toluen și viteza de reacție. Randamentul acizilor izotiocianatobenzoici nu depășește 30%.

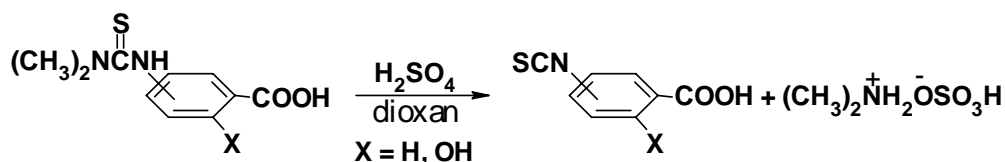
Problema tehnică a invenției este obținerea acizilor izotiocianatobenzoici cu randament bun prin utilizarea în acest procedeu a unui solvent mai eficient.

Esența invenției constă în faptul că în procedeu propus de obținere a acizilor izotiocianatobenzoici prin eliminarea dimetilaminei de la N-aril-N',N'-dimetiltioureele respective cu acid mineral într-un mediu organic-apos, în calitate de N-aril-N',N'-dimetiltioureei se utilizează N-carboxifenil-N',N'-dimetiltioureele, care sunt încălzite în dioxan la temperatura de 80...100°C în prezența acidului sulfuric la un raport molar al reagenților 1 : 0,5...1,1.

Rezultatul tehnic al invenției constă în majorarea randamentului de obținere a acizilor izotiocianatobenzoici (până la 95%).

Rezultatul tehnic se datorează dioxanului, care cu acidul sulfuric formează săruri de oxoniu mai efective în reacția de eliminare a dimetilaminei de la N-carboxifenil-N',N'-dimetiltioureei. Amestecul reactant la încălzire devine omogen, și din el treptat se precipită hidrosulfatul de dimetilamoniu. Ultimul ușor se separă, iar dioxanul se regenerează și se utilizează din nou. Raportul molar optim al N-carboxifenil-N',N'-dimetiltioureei și acidului sulfuric constituie 1:1.

Eliminarea dimetilaminei de la N-carboxifenil-N',N'-dimetiltioureei la acțiunea acidului sulfuric decurge după următoarea schemă:



Mersul reacției se controlează cromatografic pe silufol (eluent: benzen-acetonă, 1:1) după consumul N-carboxifenil-N',N'-dimetiltioureei, care are un R_f mai mic decât acidul izotiocianatobenzoic respectiv. După distilarea dizolvanului produsul de reacție se spală cu apă distilată, se usucă și se recrystalizează. Randamentul acizilor izotiocianatobenzoici se ridică la 90...95%.

Procedeu se realizează în felul următor.

Exemplul 1. La 5 mL dioxan răcit se adaugă cu picătura la agitare 0,98 g (0,01 moli) acid sulfuric ($d=1,84 \text{ g/cm}^3$), 2,24 g (0,01 moli) N-(4-carboxifenil)-N',N'-dimetiltiouree și amestecul se încălzește la 100°C (baia cu apă) 2 ore. La fundul balonului se acumulează treptat un strat uleios de sulfat de dimetilamoniu. În continuare se distilează dioxanul sub un vid slab de la o trompă cu apă, sedimentul se tratează cu apă, iar produsul final se filtrează, se spală cu apă distilată și se usucă. Randamentul acidului 4-izotiocianatobenzoic 1,7 g (95%), p. t. 223...225°C (din dioxan). IR, cm^{-1} : 1690, $\nu(\text{C}=\text{O})$; 2100, $\nu(\text{NCS})$.

Exemplul 2. La soluția de 0,98 g (0,01 moli) acid sulfuric și 4 mL dioxan se adaugă 2,24 g (0,01 moli) N-(3-carboxifenil)-N',N'-dimetiltiouree, apoi amestecul se încălzește pe baie cu apă 1,5 ore. Produsul de reacție se elimină conform ex.1. Randamentul acidului 3-izotiocianatobenzoic 1,63 g (92%), p.t. 164-165°C (din toluen). IR, cm^{-1} : 1695, $\nu(\text{C}=\text{O})$; 2100, $\nu(\text{NCS})$.

Exemplul 3. La soluția de 0,98 g (0,01 moli) acid sulfuric și 5 mL dioxan se adaugă 2,4 g (0,01 moli) N-(3-carboxi-4-hidroxifenil)-N',N'-dimetiltiouree, apoi amestecul se încălzește la baia cu apă 1,5 ore. Produsul de reacție se elimină conform ex.1. Randamentul acidului 2-hidroxi-5-izotiocianatobenzoic 1,73 g (98%), p. t. 176...178°C (din dioxan) IR, cm^{-1} : 1685, $\nu(\text{C}=\text{O})$; 2060, $\nu(\text{NCS})$.

Exemplul 4. Acidul 4-izotiocianato-2-hidroxibenzoic se obține din N-(4-carboxi-3-hidroxifenil)-N',N'-dimetiltiouree conform ex.1-3. Randamentul reacției constituie 1,77 g (91%); p. t. 195...197°C (din dioxan). IR, cm^{-1} : 1680, $\nu(\text{C}=\text{O})$; 2050, $\nu(\text{NCS})$.

În condițiile analogului proxim [4], randamentul acidului 4-izotiocianatobenzoic nu depășește 30%. Creșterea randamentului cu 65% față de analogul proxim este cauzată de utilizarea dioxanului în acest procedeu.