



Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 28.03.1972 (P. 154368)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 31.05.1973

Opis patentowy opublikowano: 20.05.1975

Kl. 12o,23/03

MKP C07c 149/00

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Mieczysław Mąkosza, Michał Fedoryński

Uprawniony z patentu tymczasowego: Politechnika Warszawska, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania siarczków trójklorometylowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania siarczków trójklorometylowych o wzorze ogólnym $RSCCl_3$, w którym R oznacza grupę alkilową lub arylową lub aryloalkilową niepodstawioną lub zawierającą takie podstawniki jak grupy eterowe, nitrylowe, estrowe, ketonowe lub chlorowce. Związki te znajdują zastosowanie w przemyśle środków ochrony roślin, farmaceutycznym i w wielu innych gałęziach przemysłu.

Znane sposoby wytwarzania siarczków trójklorometylowych polegają na chlorowaniu siarczków metylowych, α -chlorometylowych i α , α -dwuchlorometylowych, najczęściej w obniżonej temperaturze w takich rozpuszczalnikach, jak czterochlorek węgla, kwas octowy itp. Inny sposób polega na reakcji estrów kwasów tiosiulfonowych z anionem trójklorometylowym, otrzymywanym albo z chloroformu (wobec wysuszonych alkoholów potasowych alkoholi trzeciorzędowych, np. trzeciorzędowego butanolanu potasu), albo z estrów lub soli kwasu trójklorooctowego (wobec alkoholów sodowych i potasowych). Znane jest również przyłączanie chlorku trójklorometylosulfenylu do olefin, z tym, że tą drogą otrzymuje się siarczki trójklorometylowe zawierające atom chloru w pozycji β rodnika węglowodorowego.

Sposoby te, z uwagi na pracę z gazowym chlorem, często w niskiej temperaturze, względnie z metalicznym sodem lub potasem, konieczność stosowania trudnodostępnych i drogich substratów, wiążą się

2

z poważnymi trudnościami aparaturowymi, są nieekonomiczne i niebezpieczne ze względu na zagrożenie pożarowe.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu wytwarzania siarczków trójklorometylowych, który pozbawiony byłby tych niedogodności, a zwłaszcza byłby prosty technologicznie, bezpieczny i tani.

Cel ten osiągnięto w sposobie według wynalazku, który polega na tym, że triocyjanian organiczny o wzorze ogólnym $RSCN$, w którym R ma wyżej podane znaczenie, poddaje się reakcji z chloroformem wobec wodorotlenku metalu alkalicznego i czwartorzędowego związku amoniowego, spełniającego rolę katalizatora, w ilości nie przekraczającej 0,1 mola na 1 mol chloroformu. Jako katalizatory stosuje się tu czwartorzędowe związki amoniowe o budowie $R^I R^I R^I R^I N^+ - Y^-$, gdzie R^I , R^{II} , R^{III} , R^{IV} są równe sobie lub różne i oznaczają podstawniki alkilowe, jak metyl, etyl, propyl lub aryloalkilowe, jak np. benzyl, lub też stanowią część nasyconego heterocyklicznego pierścienia azotowego, jak piperydyny lub pirolidyny, zaś Y oznacza chlor lub brom lub grupę OH lub grupę SO_3H . Wodorotlenki metali alkalicznych stosuje się w postaci sproszkowanej bezpośrednio lub jako zawiesiny w obojętnych rozpuszczalnikach organicznych, lub też korzystnie w postaci stężonych roztworów wodnych. Reakcję prowadzi się w temperaturze 0–60°C w zależności od rodzaju tiocyjanianu, katalizatora i postaci, w jakiej stosuje się wodorotlenek metalu

alkalicznego. Proporcje, w jakich stosuje się tiocyjanian i chloroform ustala się w zależności od budowy tiocyjanianu.

Otrzymane sposobem według wynalazku siarczek tróchlorometyloowy wydziela się i oczyszcza znanymi metodami, najczęściej na drodze destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem lub na drodze krystalizacji. Użyty w nadmiarze chloroform odzyskuje się prawie całkowicie.

Sposób według wynalazku pozwala na całkowite wyeliminowanie pracy w środowisku bezwodnym lub z gazowym chlorem, zaś produkty wyjściowe są łatwo dostępne i tanie. W sposobie według wynalazku uzyskuje się wysoki stopień przemiany tiocyjanianu i chloroformu. Przedmiot wynalazku jest bliżej objaśniony w przykładach wykonania, które jednakże nie ograniczają jego zakresu.

Przykład I. Do mieszaniny zawierającej 129 g (1 mol) tiocyjanianu n-amyłowego, 480 g (4 mole) chloroformu i 8 g chlorku trójetylobenzyloamoniowego dodaje się szybko 400 ml 50% wodnego roztworu wodorotlenku sodowego przy energicznym mieżeniu. Proces prowadzi się przez 3 godziny, utrzymując temperaturę w granicach 30 — 40°C, mieszaninę rozcieńcza się wodą, produkt organiczny przemywa i destyluje pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się siarczek tróchlorometyloamyłowy o temperaturze wrzenia 96 — 98°C/11 mm Hg w ilości 190 g, co stanowi 86% wydajności teoretycznej.

Przykład II. Do roztworu zawierającego 75 g (0,5 mola) tiocyjanianu benzyłowego w 180 g (1,5 mola) chloroformu, zawierającego 6 ml roztworu Tritonu B w czasie energicznego mieszanego wlewa się 100 ml 50% wodnego roztworu wodorotlenku sodowego. Proces prowadzi się w ciągu 3 godzin w temperaturze 30°C. W wyniku destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymuje się siarczek tróchlorometylobenzyłowy o temperaturze wrzenia 128 — 129°C/7 mm Hg, który zestala się i wykazuje temperaturę topnienia 37°C. Uzyskuje się 96 g produktu, co stanowi 80% wydajności teoretycznej.

Przykład III. Postępując analogicznie jak w przykładzie I ze 174 g (2 mole) tiocyjanianu etylowego, 720 g (6 mole) chloroformu, 600 ml 50% wodnego roztworu wodorotlenku sodowego i 10 g chlorku trójetylobenzyloamoniowego otrzymuje się siarczek tróchlorometyloetyłowy o temperaturze wrzenia 50°C/12 mm Hg. Uzyskuje się 268 g produktu, co stanowi 75% wydajności teoretycznej.

Przykład IV. 36,5 g (0,5 mola) tiocyjanianu metyłu, 180 g (1,5 mola) chloroformu, 4 g chlorku trójetylobenzyloamoniowego i 120 ml 60% wodnego roztworu wodorotlenku potasowego miesza się tak, aby temperatura nie przekroczyła 40°C. Całość miesza się dalej w tej samej temperaturze w ciągu 3 godzin, a następnie po rozcieńczeniu wodą, ekstrahuje się 100 ml chlorku metylenu. Po przemyciu fazy organicznej wodą odparowuje się rozpuszczalnik, a pozostałość destyluje pod zmniejszonym ciśnieniem, zbierając siarczek tróchlorometyloamyłowy w temperaturze 58°C przy 35 mm Hg. Uzy-

skuje się 60 g, co stanowi 73% wydajności teoretycznej.

Przykład V. Do mieszaniny zawierającej 101 g (0,75 mola) tiocyjanianu fenyłowego, 5 g chlorku trójetylobenzyloamoniowego i 360 g (3 mole) chloroformu, wkrapla się 300 ml 50% wodnego roztworu wodorotlenku sodowego. Temperaturę reakcji utrzymuje się poniżej 35°C. Mieszanie prowadzi się w ciągu 3 godzin, a następnie mieszaninę reakcyjną rozcieńcza się wodą, ekstrahuje dwukrotnie chloroformem, przemywa wodą i suszy bezwodnym siarczanem magnezu. Po odparowaniu rozpuszczalnika destyluje się siarczek tróchlorometylofenyloowy o temperaturze wrzenia 109 — 111°C przy 7 mm Hg, który krzepnie i wykazuje temperaturę topnienia 35,5°C. Otrzymuje się 119 g produktu, co stanowi 70% wydajności teoretycznej.

Przykład VI. Do mieszaniny zawierającej 40,5 g (0,33 mola) tiocyjanianu 2-chloroetyłowego, 160 g (1,33 mola) chloroformu i 3 g bromku trójetylobenzyloamoniowego wkrapla się podczas energicznego mieszanego 140 ml 50% wodnego roztworu wodorotlenku sodowego tak, by temperatura nie przekroczyła 30°C. Mieszanie kontynuuje się w tej temperaturze w ciągu 7 godzin, a następnie po rozcieńczeniu wodą, rozdziela się warstwy i warstwę wodną ekstrahuje 80 ml chloroformu. Połączone fazy organiczne przemywa się wodą, suszy bezwodnym chlorkiem wapnia i po odparowaniu rozpuszczalnika pozostałość destyluje pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się siarczek 2-chloroetylotróchlorometyloowy o temperaturze wrzenia 103 — 109°C/20 mm Hg. Uzyskuje się 41 g produktu, co stanowi 58% wydajności teoretycznej.

Przykład VII. Postępując analogicznie, jak w przykładzie V z 16,5 g (0,1 mola) tiocyjanianu o-metoksyfenyłowego, 42 g (0,35 mola) chloroformu, 35 ml 50% wodnego roztworu wodorotlenku sodowego i 0,7 g chlorku trójetylobenzyloamoniowego otrzymuje się siarczek tróchlorometylo-o-metoksyfenyloowy o temperaturze wrzenia 118°C przy 1,5 mm Hg. Uzyskuje się 16,2 g produktu, co stanowi 63% wydajności teoretycznej.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania siarczków tróchlorometylowych o wzorze ogólnym $RSCCl_3$, w którym R oznacza grupę alkilową lub aryłową, lub aryloalkilową niepodstawioną lub zawierającą takie podstawniki, jak grupy eterowe, nitrylowe, estrowe, ketonowe lub chlorowce, **znamienny tym**, że tiocyjaniany organiczne o wzorze $RSCN$, gdzie R ma wyżej podane znaczenie, poddaje się reakcji z chloroformem wobec wodorotlenku metalu alkalicznego i czwartorzędowego związku amoniowego jako katalizatora.

2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że czwartorzędowy związek amoniowy stosuje się w ilości nie przekraczającej 0,1 mola na 1 mol chloroformu.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że wodorotlenki metali alkalicznych stosuje się korzystnie w postaci stężonych roztworów wodnych.