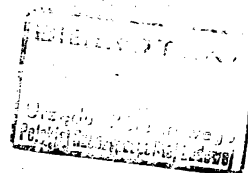


Warszawa, 25 września 1935 r.

URZĄD PATENTOWY



C07c 1492/30



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 21883.

Kl. 12 o, 23/03.

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
(Frankfurt n. M., Niemcy).

Sposób wytwarzania dwusiarczków.

Zgłoszono 20 marca 1934 r.

Udzielono 19 sierpnia 1935 r.

Pierwszeństwo: 21 marca 1933 r. (Niemcy).

Wykryto, że można w sposób nader prosty i tani przeprowadzić związki organiczne, zawierające grupy siarkowodorowe, w odpowiadające im dwusiarczki, traktując ciała te lub ich sole w wodnych roztworach kwasem chlorowym lub chloranami, np. chlora-
nem sodowym, lub ich roztworami wodnymi, ewentualnie w obecności innych kwasów, jak np. kwasu solnego, siarkowego, azotowego, fosforowego, mrówkowego lub szczawio-
wego. Reakcję można prowadzić w temperaturach niższych, można ją jednak przyspieszyć przez zastosowanie ogrzewania. Wykryto ponadto, że tworzenie się dwusiarcz-
ków można przyspieszyć przez dodanie różnych ciał organicznych lub nieorga-
nicznych, np. czterotlenku osmu, azotynów, kwasu siarkawego, arsenawego, cukru gro-

nowego, soli żelazawych, związków manganawych, chlorku cynawego, kwasu fosforawego, sulfoksylianów, trójchlorku tytanowego, chlorku miedziawego, żelazicyjanku potasowego. Działanie tych dodatków polega na dodatnim wpływie na utlenianie, który może się wyrazić w rozmaity sposób. Na przykład, w obecności tego rodzaju dodatków można obniżyć stężenie kwasu, można pracę prowadzić w temperaturach niższych lub skrócić czas reakcji.

Niekiedy, zależnie od natury związku siarkowodorowego, korzystnie jest dodać do mieszaniny reakcyjnej obojętnego rozpuszczalnika, np. benzenu, benzyny.

Do utleniania związków, zawierających grupy siarkowodorowe, proponowano już stosowanie kwasu jodowego. Stosowanie te-

go środka jest jednak połączone z niedogodnościami, gdyż jest on drogi, musi być użyty w dużym nadmiarze i powoduje wytwarzanie się produktów brunatnych, które wymagają dodatkowego oczyszczania. Przy sposobie niniejszym, przeciwnie, otrzymuje się produkty czyste z dobrą wydajnością.

Produkty, otrzymywane według sposobu niniejszego, mogą znaleźć zastosowanie jako środki pomocnicze w przemyśle gumowym.

Przykład I. 100 kg merkaptanu etylowego zarabia się 1000 l 1%-owego kwasu solnego i w temperaturze $25 \div 30^\circ$ dodaje 32 kg chloranu sodowego, rozpuszczonego w wodzie.

Dwusiarczek dwuetylowy $C_2H_5 \cdot S \cdot S \cdot C_2H_5$ tworzy się łatwo i z dobrą wydajnością. Stanowi on ciemnożółty, nieprzyjemnie pachnący olej o punkcie wrzenia $150^\circ \div 153^\circ$.

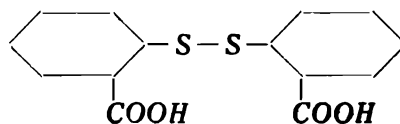
Przykład II. 100 kg merkaptanu benzylowego zarabia się w temperaturze 25° 1000 l 10%-owego kwasu solnego i 200 l benzenu, poczem dodaje się 20 kg chloranu sodowego, rozpuszczonego w wodzie.

Gdy punkt topliwości próbki, wziętej z produktu wydzielonego, wynosi $70 \div 72^\circ$, wówczas oddziela się warstwę benzenu. Po oddestylowaniu benzenu pozostaje czysty dwusiarczek dwubenzylowy, $C_6H_5CH_2 \cdot S \cdot S \cdot CH_2C_6H_5$, z wydajnością prawie teoretyczną.

Przykład III. 100 kg *p*-tiokrezolu zarabia się w temperaturze 30° 1000 l 10%-owego kwasu solnego i 200 l benzenu, poczem do mieszaniny dodaje wodny roztwór 20 kg chloranu sodowego. Skoro w próbce nie będą już obecne składniki, rozpuszczalne w zimnym, rozcieńczonym ługu sodowym, wówczas oddziela się warstwę benzenu i w sposób znany otrzymuje dwusiarczek dwukrezylowy $CH_3C_6H_4 \cdot S \cdot S \cdot C_6H_4CH_3$, z wydajnością prawie teoretyczną.

Przykład IV. 100 kg kwasu tiosalicylowego zawiesza się w 1000 l 5%-owego kwasu solnego. Do zawiesiny tej dodaje roztwór

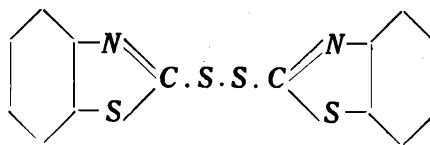
16 kg chloranu sodowego w wodzie i miesza w temperaturze 40° dopóty, aż produkt, wydzielony z próbki, wykaże punkt topliwości $280 \div 285^\circ C$. Kwas dwutiosalicylowy



odsącza się i przemywa; w ten sposób otrzymuje się go w postaci czystej z wydajnością prawie teoretyczną.

Przykład V. 20 kg kwasu tiosalicylowego, zarobionego 200 l wody, rozpuszcza się przez dodanie 17 kg 30%-owego ługu sodowego. Do tego dodaje się roztwór 3,5 kg chloranu sodowego i 1,7 kg azotynu sodowego i miesza roztwór o odczynie słabo alkalicznym w temperaturze 60° dopóty, aż próbka, osadzona kwasem, wykaże punkt topliwości $280 \div 285^\circ C$. Po ochłodzeniu wolny kwas dwutiosalicylowy wydzieli się przez dodanie kwasu i odsącza. Wydajność jest prawie teoretyczna.

Przykład VI. 100 kg merkaptobenzotiazolu zawiesza się w 800 l wody, poczem dodaje 15 kg chloranu sodowego i 0,2 kg czterotlenku osmu. Następnie gotuje się pod chłodnicą zwrotną około 30 godzin. Produkt utlenienia, dwusiarczek dwubenzotiazylowy



odsącza się. Wydajność teoretyczna.

Przykład VII. 100 kg merkaptobenzotiazolu zadaje się 1000 l 25%-owego kwasu siarkowego lub taką samą ilością 25%-owego kwasu azotowego oraz roztworem 15 kg chloranu sodowego w wodzie i mieszaninę miesza się w temperaturze 25° w ciągu 30 godzin. Wydajność dwusiarczku dwubenzotiazylowego jest prawie teoretyczna. Utle-

niając przez dodanie azotynu sodowego (patrz przykład IX), można pracę prowadzić zapomocą kwasu o znacznie mniejszym stężeniu.

Przykład VIII. 50 kg merkaptobenzotiazolu zadaje się 650 l 2,5%-owego kwasu solnego i 8 kg chloranu sodowego i miesza w temperaturze 80°. Przekształcenie na dwusiarczek dwubenzotiazylowy z wydajnością prawie teoretyczną kończy się po upływie 4 godzin. Przy stosowaniu jednego ze wspomnianych środków pomocniczych można osiągnąć wynik równie korzystny w temperaturze niższej.

Przykład IX. Do 1000 l 3%-owego kwasu solnego wprowadza się 100 kg merkaptobenzotiazolu, dodaje 15 kg chloranu sodowego i wkrapla stopniowo 7,5 kg azotynu sodowego, rozpuszczonego w wodzie, przez zanurzoną w cieczy reakcyjnej rurkę doprowadzającą, przyczem utrzymuje się temperaturę 30 ÷ 40°C. Utlenianie kończy się po upływie kilku godzin. Bez dodatku azotynu sodowego przebiega ono w pozostałych warunkach takich samych znacznie wolniej, jak to jest widoczne z przykładu VII. Wydajność dwusiarczku dwubenzotiazylowego jest prawie teoretyczna.

Przykład X. 100 kg merkaptobenzotiazolu zarabia się 900 l wody, w której rozpuszczono 100 kg krystalicznego kwasu szczawowego, poczem dodaje wodny roztwór 16 kg chloranu sodowego i utrzymuje temperaturę na poziomie 35°. Jeżeli do mieszaniny wkrapla się stopniowo roztwór 7,5 kg azotynu sodowego w wodzie, wówczas następuje energiczne utlenianie, które kończy się po upływie około 8 godzin, podczas gdy bez dodatku azotynu sodowego po 8 godzinach tylko część merkaptobenzotiazolu zostaje utleniona. Wydajność dwusiarczku dwubenzotiazylowego jest prawie teoretyczna.

Przykład XI. 100 kg merkaptobenzotiazolu zarabia się w temperaturze zwykłej 1000 l 10%-owego kwasu solnego, dodaje

16 kg chloranu sodowego, rozpuszczonego w nieznacznej ilości wody, i wkrapla powoli 15 kg dwusiarczku sodowego, rozpuszczonego w wodzie. Utlenianie na dwusiarczek dwubenzotiazylowy wymaga 5 — 6 godzin. Wydajność jest prawie teoretyczna. Bez dodatku dwusiarczku utlenianie po upływie czasu wskazanego występuje tylko częściowo.

Przykład XII. 50 kg merkaptobenzotiazolu zadaje się 200 l wody, dodaje 6,4 kg wolnego kwasu chlorowego w postaci około 9%-owego roztworu wodnego oraz 50 l 30%-owego kwasu solnego i miesza w temperaturze 35 ÷ 40°. Następnie wkrapla się roztwór 3,75 kg azotynu sodowego w wodzie i miesza dalej w temperaturze 35 ÷ 40°. Również i w tym wypadku następuje prawie ilościowe tworzenie się dwusiarczku dwubenzotiazylowego.

Przykład XIII. Roztwór 46 kg kwasu tioglikolowego w 150 l wody, 50 l 30%-owego kwasu solnego i 115 l 9,4%-owego wodnego roztworu wolnego kwasu chlorowego zadaje się stopniowo w temperaturze 40° roztworem 3 kg azotynu sodowego w wodzie i miesza dopóty, aż w próbce po dodaniu bardzo rozcieńczonego roztworu chlorku żelazawego i roztworu amoniaku przestanie występować zabarwienie niebieskawe. Po dodaniu 80 kg soli kamiennej produkt wyciąga się eterem. Po oddestylowaniu eteru pozostaje utworzony z bardzo dobrą wydajnością kwas dwutiodwuglikolowy, $\text{COOH}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{COOH}$.

Podane w przykładach powyższych stężenia, stosunki ilościowe, temperatury reakcyj, jak również kolejność wprowadzanych do reakcyj substancji mogą się wahać w szerokich granicach.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania dwusiarczków przez utlenianie związków organicznych, zawierających grupy siarkowodorowe, zna-

mienny tem, że związki, przeznaczone do utleniania, lub ich sole traktuje się w środowisku wodnem kwasem chlorowym lub jego solami, ewentualnie w obecności innych kwasów oraz obojętnych rozpuszczalników.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że utlenianie kwasem chlorowym

lub jego solami przeprowadza się w obecności środków, przyspieszających reakcję.

I. G. Farbenindustrie
Aktiengesellschaft.

Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.