



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

230942

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.³

C 07 C 147/06

(22) Přihlášeno 06 04 83
(21) (PV 2444-83)

(40) Zveřejněno 13 01 84

(45) Vydáno 15 06 86

(75)
Autor vynálezu

ŠLOSAR PETR ing., CHRUDIM, HOJER JINDŘICH ing. CSc.,
ROSICE nad Labem, ŠNOBL DOBROSLAV Dr. CSc., CHRUDIM

(54) Způsob přípravy 2,2'-dinaftylsulfonu

Způsob přípravy 2,2'-dinaftylsulfonu tak, že se 1,1- nebo 1,2'-dinaftylsulfon, popřípadě jejich směs smísí s 98% kyselinou sírovou, po vyhřátí na 140 až 180 °C, výhodně během 4 až 6 hodin se tavenina ochladí, zředí vodou a produkt se extrahuje aromatickým rozpouštědlem, výhodně toluenem. Připravená látka je výchozí sloučeninou k syntéze 1,4-thiafosforintri oxidu.

Vynález se týká způsobu přípravy 2,2'-dinaftylsulfonu. Uvedená látka nebyla dosud reprodukovatelným způsobem připravena. Nyní bylo zjištěno, že reakcí 1,1'-nebo 1,2'-dinaftylsulfonů s koncentrovanou kyselinou sírovou vzniká čistý 2,2'-dinaftylsulfon. 2,2'-dinaftylsulfon je výchozí sloučeninou k syntéze 1,4-thiafosforintrioxydu, obecně jsou diarylsulfony použitelné k syntéze léčiv.

Při sulfonaci naftalenu mohou probíhat některé vedlejší reakce, které nevedou ke vzniku žádoucí naftalensulfokyseliny. Jedním z produktů vedlejších reakcí jsou dinaftylsulfony. Jejich tvorbu lze vysvětlit buď reakcí dvou molekul sulfokyseliny za vzniku kyseliny sírové nebo reakcí sulfokyseliny s uhlovodíkem za vzniku vody. Jinou metodou vhodnou pro přípravu diarylsulfonů, zejména nesočasných, je reakce sulfonylchloridů s aromatickými uhlovodíky v přítomnosti bezvodého chloridu hliníkového. Podobně jak při sulfonaci naftalenu vzniká podle reakčních podmínek 1- nebo 2-sulfokyselina, lze očekávat vznik tří izomerů a sice 1,1'-, 1,2'-, 2,2'-dinaftylsulfon.

Způsob přípravy 2,2'-dinaftylsulfonu podle vynálezu spočívá v tom, že se 1,1'- nebo 1,2'-dinaftylsulfon, popřípadě jejich směs smísí s kyselinou sírovou 98%, po vyhřátí na 140 až 180 °C, výhodně během 4 až 6 hodin se tavenina ochladí, zředí vodou a produkt se extrahuje aromatickým rozpouštědlem, výhodně toluenem. Konstituce produktu po krystalizaci se ověří metodou NMR.

Níže uvedené příklady ilustrují provedení podle vynálezu.

P ř í k l a d 1

K 6 g 1,1'-dinaftylsulfonu byly přidány 2 g 98% kyseliny sírové a směs byly vyhřáté na 160 °C po dobu 5 hodin. Po uplynutí reakční doby byla směs naředěna vodou a organická vrstva byla vytřepána do toluenu. Po krystalizaci bylo získáno 5,8 g 2,2'-dinaftylsulfonu.

P ř í k l a d 2

K 6 g 1,2'-dinaftylsulfonu byly přidány 2 g 98% kyseliny sírové a směs byla vyhřátá na 160 °C po dobu 4,5 hodin. Po uplynutí reakční doby byla směs naředěna vodou a organická vrstva byla vytřepána do toluenu. Po krystalizaci bylo získáno 5,8 g 2,2'-dinaftylsulfonu.

Konstituce získaných látek byla v obou případech ověřena metodou NMR.

Identifikace isomerních dinaftylsulfonů a stanovení jejich poměru ve směsi

¹H-NMR spektra deuteriochloroformových roztoků vzorků s vnitřním standardem hexametyldisiloxanem byla zaznamenána přístrojem JNM-F-100 (Jeol, Tokio) a signály aromatických protonů byly integrovány při šířce záznamu 250 Hz.

Záznamy spekter čistých isomerů se výrazně liší v oblasti δ-8,80 až 8,40:

1,1'-dinaftylsulfon-orto-dublety (J=8,0 Hz) s metaštěpením (J=1,5 Hz), střed δ-8,61, plocha 4 H (protony H/2', H/2'', H/8', H/8'');

1,2'-dinaftylsulfon - složitý multiplot s maximy δ-8,74; -8,61; -8,51; plocha 3 H (protony H/2', H/8', H/8'');

2,2'-dinaftylsulfon - meta-dublet; střed δ-8,59; plocha 2 H (protony H/1', H/1'');

Pro 2,2'-dinaftylsulfon je dále charakteristický meta-dublet se středem δ-7,84, zatímco 1,2'-dinaftylsulfon má intenzivní meta-dublet δ-7,72.

Poměr izomerů lze přibližně stanovit porovnáním ploch signálů v oblastech:

A ... $\delta = 8,80$ až $8,40$; B ... $\delta = 8,20$ až $7,65$; C ... $\delta = 7,65$ až $7,35$. Celková plocha je u všech izomerů shodná $A + B + C = 14$ H;

Relativní plochy	A	B	C
1,1'-dinaftylsulfon	4	6	4
1,2'-dinaftylsulfon	3	6	5
2,2'-dinaftylsulfon	2	8	4

Zastoupení jednotlivých izomerů lze pak vypočítat řešením rovnic:

$$4\alpha + 3\alpha\beta + 2\beta = 14 \alpha / (\alpha + \beta + c);$$

$$6\alpha + 6\alpha\beta + 8\beta = 14 \beta / (\alpha + \beta + c);$$

$$4\alpha + 5\alpha\beta + 4\beta = 14 c / (\alpha + \beta + c);$$

kde 100α odpovídá procentickému zastoupení 1,1'-dinaftylsulfonu,
 $100\alpha\beta$ odpovídá procentickému zastoupení 1,2'-dinaftylsulfonu a
 100β odpovídá procentickému zastoupení 2,2'-dinaftylsulfonu.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy 2,2'-dinaftylsulfonu, vyznačený tím, že se 1,1'- nebo 1,2'-dinaftylsulfon, popřípadě jejich směs smísí s 98% kyselinou sírovou, po vyhřátí na 140 až 180 °C, výhodně během 4 až 6 hodin se tavenina ochladí, zředí vodou a produkt se extrahuje aromatickým rozpouštědlem, výhodně toluenem.