

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

230861
(11) (B1)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

(22) Prihlásené 10 06 81
(21) [PV 4309-81]

(49) Zverejnené 25 11 81

(45) Vydané 15 11 83

(51) Int. Cl.³
C 07 C 149/26

(75)
Autor vynálezu

JURÁŠEK ADOLF doc. ing. CSc., KADA RUDOLF ing.,
KEUČOVSKÝ FAVOL ing. CSc., KNOPPOVÁ VIERA ing. CSc.,
KOVÁČ JAROSLAV prof. ing. DrSc., MAŠEK JÁN ing.,
UHER MICHAL ing. CSc., ŽVAK VLADIMÍR ing. CSc., JEŽEK MARIÁN ing.,
BRATISLAVA

(54) Spôsob prípravy dicyklohexyldisulfidu

1

Vynález sa týka spôsobu prípravy dicyklohexyldisulfidu.

Dicyklohexyldisulfid je dôležitou zlúčeninou pre prípravu iných priemyselne využívaných sírnych derivátov, predovšetkým cyklohexánsulfenylchloridu. Cyklohexylsulfenylchlorid je dôležitým medziproduktom pri príprave N-cyklohexyltioftalamidu, ktorý sa používa ako jeden z najúčinnějších inhibítorov vulkanizácie gumárenských zmesí.

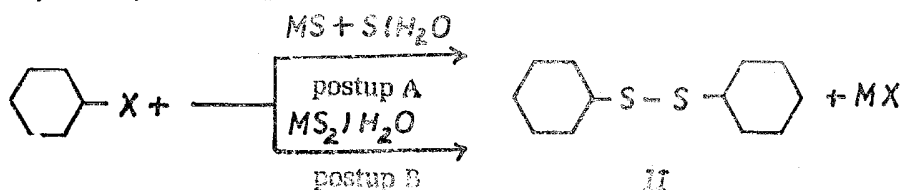
V literatúre sú popísané spôsoby prípravy dicyklohexyldisulfidu z cyklohexántiolu oxidáčnymi reakciami [Tits-Skvorcova J. N., Leonova A. J., Levina S. J.: Dokl. Akad. Nauk ZSSR **84**, 741 1952]; Kuljev A. B., Zenjalova G. A., Gasanov M. S., Aljev F. Ju.: Ž. org. chim. **14**, 661 [1978]. Nevýhodou uvedených postupov je použitie cyklohexyltiolu ako východiskovej suroviny, ktorá sa obtiažne priemyselne vyrába.

Podľa Ježeka a kolektívu v čs. AO číslo 192 203 sa dicyklohexyldisulfid pripravuje z

2

cyklohexylchloridu a dvojsírnika sodného, pričom reakcia prebieha v alkoholickom prostredí. Nevýhodou tohto postupu sú relatívne nízke výťažky dicyklohexyldisulfidu a nízka selektivita procesu.

Tieto nedostatky podľa vynálezu v podstatnej miere odstraňuje spôsob prípravy dicyklohexyldisulfidu pripravovaného reakciou cyklohexylchloridu a dvojsírnika sodného, ktorého podstata spočíva v tom, že cyklohexylhalogenidy obecného vzorca I, kde $X = Cl, Br, I$ reagujú s dvojsíroikmi vzorca MS_2 , kde M je Na, K, Li, $(NH_4)_2$, NaH, KH, LiH, $(NH_4)H$, Ca, Ba, Mg, Zn, Fe vo vode alebo vo vodnom prostredí zriedenom organickými rozpúšťadlami v prítomnosti 0,001 až 50 hmotnostných percentov povrchovoaktívnej látky prednostne neiónového charakteru, ktorá sa pridáva samotná alebo s odpeňovačom v pomere hmotností 1 : 99 až 99 : 1 za vzniku dicyklohexyldisulfidu všeobecného vzorca II.



kde X = Cl, Br, I

a M = Na₂, K₂, Li₂, (NH₄)₂, NaH, KH, LiH, (NH₄)H, Ca, Ba, Mg, Zn, Fe.

Molárny pomer cyklohexylhalogenidu k použitému dvojsírniku je 1 : 99 až 99 : 1. Povrchovoaktívna látka s výhodou neiónového charakteru ako sú oxoetylované nasýtené alebo nenasýtené mastné kyseliny, oxoetylované živočíšne kyseliny, oxoetylované estery a anidy kyselín, oxoetylované alkylfenoly, kopolyméry etylénoxidu-propylénoxidu alebo ich zmesí, sa pridáva v koncentrácii 0,001 až 50 % hmotnostných na množstvo použitého cyklohexylhalogenidu, a to samotná alebo s prídavkom odpeňovača, ktorý sa pridáva ku povrchovoaktívnej látke v pomere 1 : 99 až 99 : 1.

Cyklohexylhalogenidy vzorca I sa vznášajú do reakčnej zmesi ako také alebo rozpustené v organickom rozpúšťadle v pomere hmotnosti alebo objemu cyklohexylhalogenidu k použitému rozpúšťadlu 99 : 1 až 1 : 99, pričom rozpúšťadlo možno voľiť zo skupiny chlorovaných uhľovodíkov ako sú tetrachlórmetán, chloroform, metylénchlorid, chlórbenzén, 1,2-dichlórbenzén, alkohol v počtom uhlíkov 1 až 6, ketónov s počtom uhlíkov 3 až 6, esterov karboxylových kyselín ako je octan etylový, éterov ako je dioxán, tetrahydrofurán, dietyléter, alebo ich zmesi a reakcia cyklohexylhalogenidu a dvojsírnika kovu prebieha od laboratórnej teploty až po teplotu refluxu reakčnej zmesi. Dvojsírniky vzorca MS₂, kde M má horeuvedený význam, sa pripravujú vo vode reakciou síry ľubovoľného druhu so sírnikom MS (postup A), kde M má horeuvedený význam, alebo sa pripravujú reakciou plynného alebo kvapalného sírovodíka so vodnými roztokmi hydroxidov NaOH, KOH, LiOH, NH₄OH, Ca(OH)₂, Ba(OH)₂, Mg(OH)₂, Zn(OH)₂, Fe(OH)₂ v prítomnosti potrebného množstva síry alebo s následným pridaním síry.

Vyššie uvedené sírniky obecného vzorca MS, resp. dvojsírniky MS₂ sa môžu do reakcie použiť čistoty pre analýzu (p. a.) alebo technickej (techn.) a to v tuhom stave ako bezvodé látky, resp. hydráty alebo roztoky rôznej koncentrácie. Pri uskutočňovaní reakcie spôsobom A sa môže sírník MS pripraviť aj priamo v reakčnom prostredí zavádzaním sírovodíka do roztoku hydroxidov kovov alebo hydroxidu amónneho s následným pridaním potrebného množstva síry. Pri postupe A spôsob pridávania síry môže byť aj opačný, t. j. do roztoku hydroxidov kovov alebo hydroxidu amónneho sa najprv pridá síra a potom sa zavádza sírovodík.

Elementárna síra, ktorá sa používa pri príprave dicyklohexyldisulfidu postupom A, resp. na prípravu dvojsírnikov vzorca MS₂ postupom B môže byť v ľubovoľnej forme, t. j. ako kosoštvorcová, jednoklonná, plastická, kryštalická, sírny kvet, kolíková alebo koloidná s počtom atómov síry S₁ až S₈.

Organické rozpúšťadlá, ktorými možno pri

reakcii zriediť vodné roztoky hydroxidov kovov alebo hydroxidu amónneho môžu byť s vodou sa miešajúce alkoholy s počtom uhlíkov 1 až 6, ketóny s počtom uhlíkov 3 až 6 ako acetón, metyletylketón, dimetylformamid, sulfolán, N-metylpyrolidón, hexametylfosfortriamid, pyridín a iné.

Ako povrchovoaktívne látky sa môžu využiť rôzne typy látok s vlastnosťami tenzidov, t. j. látky, ktorých povrchová aktivita, rozpustnosť vo vode, rozpustnosť v organických látkach, emulgačné a dispergačné vlastnosti, zmáčavosť, pracia a čistiaca schopnosť, penivosť, bod zákalu a ďalšie vlastnosti závisia od východiskovej hydrofóbnej zložky a hydrofilnej časti molekuly. Zvlášť výhodné sa ukázali najmä produkty pripravované polyadíciov etylénoxidu alebo propylénoxidu na látky, ktoré obsahujú v molekule vodík, t. j. oxoetylované nasýtené alebo nenasýtené alkoholy, oxoetylované nasýtené alebo nenasýtené mastné kyseliny, oxoetylované živočíšne kyseliny, oxoetylované mastné amíny, oxoetylované estery a amidy kyselín, oxoetylované alkylfenoly, oxoetylované amíny, kopolyméry etylénoxid-propylénoxid, trialkylaminoxidy a iné. Tieto látky predstavujú široké spektrum oligomérov, ktorých distribúcia závisí od východiskovej hydrofóbnej zložky a dĺžky alkénoxidového reťazca. Neiónové emulgátory možno používať jednotlivo alebo ako ich zmesi. Na zabránenie penenia reakčnej zmesi sa môžu k emulgátorom pridať ďalšie látky, napr. odpeňovače.

Povrchovoaktívne látky sa môžu k reakčnej zmesi pridávať v čistej forme alebo vo forme roztokov. Cyklohexylhalogenidy sa k reakčnej zmesi môžu pridať taktiež v čistej forme alebo v organických rozpúšťadlách, s ktorými sú miešateľné, napr. v chlorovaných uhľovodíkoch, ako sú napr. chlorid uhličitý, chloroform, dichlórmetán, dichlór-etán, chlórbenzén, v aromatických uhľovodíkoch napr. benzéne, toluéne, xylénach, ďalej v alkoholoch a počte uhlíkov 1 až 6, napr. metylalkohole, etylalkohole, atď., nižších ketónoch, ako napr. acetón, metyletylketón, atď., esteroch karboxylových kyselín, napr. octane etylovom a iných.

Poradie pridávania reakčných komponent pri príprave dicyklohexyldisulfidu na začiatku reakcie môže byť ľubovoľné. Teplota, pri ktorej sa uskutočňuje syntéza dicyklohexyldisulfidu sa pohybuje od laboratórnej po teplotu varu reakčnej zmesi v závislosti od zvolených reakčných podmienok, reaktivity východiskového halogénderivátu, množstva a typu použitého emulgátora, intenzity miešania a reakčnej doby.

Reakčná zmes sa refluxuje pod spätným chladičom niekoľko hodín v závislosti od intenzity miešania. Priebeh a ukončenie reakcie sa sleduje napr. plynovou chromatografiou. Potom sa reakčná zmes nechá vychladnúť, vrchná organická vrstva sa odde-

lí. Dicyklohexyldisulfid sa z organickej vrstvy oddelí od nezreagovaného cyklohexylchloridu a vedľajšou reakciou vznikajúceho cyklohexénu destiláciou s vodnou parou, resp. frakčnou destiláciou alebo sa spracuje ako surový produkt, ktorý je dostatočne čistý. Spôsoby izolácie dicyklohexyldisulfidu sú ilustrované v experimentálnej časti vynálezu.

Výhody spôsobu prípravy dicyklohexyldisulfidu podľa vynálezu spočívajú predovšetkým v tom, že reakcia prebieha vo vysokých výťažkoch nad 80 % s vysokou selektivitou, pracuje sa beztlakovo vo vodnom prostredí, pričom sa využívajú domáce suroviny, z ktorých napr. dvojsírník sodný sa získava ako vedľajší produkt pri odsírení ropy. Uvedený spôsob prípravy je v porovnaní s doteraz známymi riešeniami technologicky nenáročný a má mnohé prednosti z hľadiska bezpečnosti práce. Kvalita dicyklohexyldisulfidu, pripraveného podľa vynálezu, je vzhľadom na selektivitu prebiehajúceho procesu vysoká.

V ďalšom je predmetný vynález objasnený príkladmi bez toho, že by sa na tieto výlučne vzťahoval:

Príklad 1

Zmes $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (210 g; 0,875 mól), síry (28 g; 0,875 mól), vody (1000 ml) a Slovasolu EL (5 g) sa za intenzívneho miešania vyhreje na 95 °C a cez chladič sa pridá cyklohexylchlorid (118 g; 1 mól). Reakčná zmes sa zahrieva ďalej 12 hodín za intenzívneho miešania na olejovom kúpeli, vyhriatom na 140 °C. Po skončení reakcie a vychladnutí reakčnej zmesi sa táto prefiltruje a oddelí organická vrstva od vodnej. Organická vrstva sa spracuje tromi spôsobmi, uvedenými v príkladoch 1a, 1b a 1c.

Príklad 1a

Organická vrstva se destiluje s vodnou parou, čím sa oddelí cyklohexylchlorid, cyklohexén a cyklohexántiol od dicyklohexyldisulfidu. Po oddelení vody sa organická vrstva vákuovo predestiluje pri 120 °C/0,066 kPa. Výťažok 89,2 g (77,5 % teórie).

Príklad 1b

Postupuje sa ako v príklade 1a, ale oddelená organická vrstva sa suší molekulovým sitom (25 g) alebo azeotropickou destiláciou. Výťažok surového produktu 82,5 g (71,7 % teórie).

Príklad 1c

Organická vrstva sa frakčne destiluje pri teplotách 77–100 °C a 120 °C a tlaku 0,066 kPa (destiluje prakticky čistý dicyklohexyldisulfid). Výťažok 81 g (70,4 % teórie).

Príklad 2

Zmes $\text{Na}_2\text{S}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (175 g; 0,875 mól), cyklohexylchloridu (210 g; 1 mól), vody (1000 mililitru) a Slovasolu SF-8 (2 g) sa zahrieva 8 hodín za intenzívneho miešania pri teplote kúpeľa 140 °C, alebo 15 hodín pri 80 °C. Po skončení reakcie oddelená organická vrstva sa spracuje niektorým postupom ako v príklade 1. Výťažok 93,1 g (81 % teórie).

Príklad 3

Zmes $\text{Na}_2\text{S}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (175 g; 0,875 mól), cyklohexyljodidu (210 g; 1 mól), vody (1000 mililitru) a Slovasolu EL (2 g) sa zahrieva 6 hodín za intenzívneho miešania pri teplote kúpeľa 140 °C. Ďalší postup spracovania a izolácie dicyklohexyldisulfidu ako v príklade 1. Výťažok 89,7 g (78 % teórie).

Príklad 4

Zmes $\text{Na}_2\text{S}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (175 g; 0,875 mól), cyklohexylchloridu (118 g; 1 mól), vody (900 mililitru), metanolu (100 ml) a Slovasolu 910 (2 g) sa zahrieva 10 hodín za intenzívneho miešania pri teplote kúpeľa 140 °C. Ďalší spôsob spracovania a izolácie ako v príklade 1. Výťažok 77,4 g (76 % teórie).

Príklad 5

Zmes $\text{Na}_2\text{S}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (175 g; 0,875 mól), cyklohexyljodidu (210 g; 1 mól), vody (1000 mililitru), Slovasolu EL (2 g) a odpeňovača T (0,5 g) sa refluxuje 8 hodín za intenzívneho miešania. Ďalší postup spracovania a izolácie dicyklohexyldisulfidu ako v príklade 1. Výťažok 81 g (70,4 % teórie).

Príklad 6

Zmes Na_2S techn. (44,8 g; 0,35 mól), síry (11,2 g; 0,35 mól) vody (170 ml) a Slovasolu EL (0,1 g) sa vyhreje za intenzívneho miešania na 95 °C. K vzniklému tmavohnedému roztoku disulfidu dvojsodného sa postupne pridá roztok cyklohexylchloridu (47,2 gramu; 0,4 mól) v 100 ml CCl_4 . Reakčná zmes sa zahrieva 10 hodín za intenzívneho miešania na olejovom kúpeli vyhriatom na 140 °C. Po skončení reakcie a vychladnutí reakčnej zmesi sa táto prefiltruje, oddelí sa organická vrstva a spracuje sa niektorým spôsobom, uvedeným v príklade 1. Výťažok 38 g (84,1 %).

Príklad 7

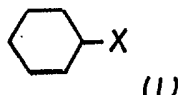
Do roztoku NaOH (80 g; 2 mól) vo vode (300 ml) zavádza sírovodík (34 g; 1 mól). K vzniklému roztoku $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ sa pridá síra (32 g; 1 mól), emulgátor Slovafool 910 (3 g) a reakčná zmes sa za intenzívneho miešania vyhreje na teplotu 95 °C. K vznik-

lému roztoku disulfidu dvojsodného sa pridá cyklohexylchlorid (134,8 g; 1,15 mól) a reakčná zmes sa za intenzívneho miešania

zahrieva 12 hodín. Ďalší postup spracovania a izolácie ako v príklade 1. Výťažok 69 g (52,7 %).

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob prípravy dicyklohexyldisulfidu pripravovaného reakciou cyklohexylchloridu s dvojsírnikom sodným vyznačený tým, že na cyklohexylhalogenid obecného vzorca I



kde X je Cl, Br alebo J, ktorý je prípadne riedený organickým rozpúšťadlom zo skupiny chlórovaných uhlovodíkov ako sú tetrachlórmetán, chloroform, metylénchlorid, chlórbenzén, 1,2-dichlórbenzén, alkoholov s počtom uhlíkov 1 až 6, ketónov s počtom uhlíkov 3 až 6, esterov karboxylových kyselín ako je octan etylový, éterov ako je di-oxan, tetrahydrofurán, dietyléter alebo ich

zmesí v pomere hmotnosti alebo objemu 99 : 1 až 1 : 99, sa pôsobí dvojsírnikmi kovov vzorca MS_2 , kde M je Na, K, Li, $(NH_4)_2$, NaH, KH, LiH, $(NH_4)H$, Ca, Ba, Mg, Zn, Fe rozpustenými vo vode, pri teplotách od laboratórnej až po teplotu refluxu reakčnej zmesi vo vode alebo v prostredí vody a organického rozpúšťadla za molárneho pomeru cyklohexylhalogenidu ku použitému sírniku kovu 1 : 99 až 99 : 1 za prítomnosti 0,001 až 50 % hmotnostných na množstvo použitého cyklohexylhalogenidu povrchovo-aktívnej látky, s výhodou neionového charakteru, ako sú oxoetylované živičnaté kyseliny, oxoetylované estery a amidy kyselín, oxoetylované alkylfenoly, kopolyméry etylénoxidu-propylénoxidu alebo ich zmesi, ktorá sa pridáva samotná alebo s odpeňovačom v pomere hmotnosti 1 : 99 až 99 : 1.