



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

253816

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 01 08 85

(21) PV 5621-85

(40) Zveřejněno 14 05 87

(45) Vydáno 15 08 88

(51) Int. Cl.⁴

C 07 C 43/275,
C 07 C 43/295

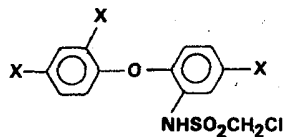
(75)

Autor vynálezu.

ŽALOUDEK JOSEF dipl. tech., MATOULEK JAROSLAV dipl. tech., ÚSTÍ nad Labem

(54) Způsob přípravy chlorovaných 2-chlormetansulfonylaminodifenyléterů

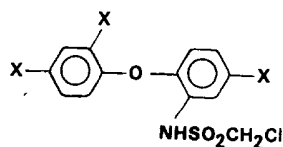
Účelem řešení je způsob přípravy chlorovaných 2-chlormetansulfonylaminodifenyléterů obecného vzorce



kde X je Cl nebo H, přičemž nejméně jedno X představuje Cl v poloze 4 nebo 4'. Účelu bylo dosaženo podle vynálezu tím, že chlormetansulfonylace se provádí bez přítomnosti katalyzátoru při teplotě 80 až 160 °C.

Vynález se týká způsobu přípravy chlorovaných 2-chlormetansulfonylamindifenyléterů chlor-metansulfonylací odpovídajících 2-aminodifenyléterů bez použití katalyzátoru.

Tyto látky obecného vzorce



kde X je buď Cl nebo H, přičemž nejméně jedno X představuje Cl v poloze 4 nebo 4', se používají po následovné chloraci k ochraně vlněných a polyamidových textilních materiálů proti škůdcům.

Dosavadní způsob přípravy spočíval v chlormetansulfonylaci příslušných aminodifenyléterů za použití pyridinu jako katalyzátoru v prostředí nepolárních organických rozpouštědel při teplotě 20 °C. Použití pyridinu jako katalyzátoru chlormetansulfonylace má nevýhody pro své známé toxické vlastnosti a pro nepříjemný zápach. Další nevýhody spočívají v tom, že regenerace pyridinu, který se používá minimálně v ekvimolárním množství, je z vodného prostředí po ukončení reakce nákladná a neprobíhá s uspokojivým výtěžkem. To přispívá jednak ke zvýšení materiálových nákladů na přípravu těchto amidů a navíc neregenerovaná část pyridinu znečišťuje odpadní vody.

Uvedené nevýhody odstraňuje způsob podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že se reakce provádí bez přítomnosti katalyzátoru při teplotě 80 až 160 °C.

Rychlost reakce příznivě ovlivňuje odstraňování reakcí vznikajícího chlorovodíku z reakční hmoty. Toho lze docílit buď uváděním inertního suchého plynu do reakčního prostředí, nebo tím, že reakce probíhá za varu použitého nepolárního rozpouštědla.

Odstraňovat chlorovodík těmito způsoby z reakce však není podmínkou k provedení této reakce s ohledem na to, že rozpustnost chlorovodíku v organických rozpouštědlech je v teplotním intervalu 80 až 160 °C velmi malá.

P ř í k l a d 1

25,4 g 2-amino-4,4'-dichlordifenyléteru se rozpustí ve 160,0 g tetrachloretylenu a za míchání se v aparatuře, opatřené zpětným chladičem přidá 17,9 g chlormetansulfonylchloridu, vyhřeje se na teplotu varu, tj. kolem 121 °C, na které se udržuje po dobu 20 hodin. Syntézou vznikající chlorovodík se zbytky v chladiči nezkondenovaného tetrachloretylenu se absorbuje do vody. Potom se reakční směs zředí 600,0 g vody, zalkalizuje 40% vodným roztokem hydroxidu sodného na mimosa pozitivní reakci a po oddělení se vodná fáze, obsahující roztok sodné soli 2-chlormetansulfonylamino-4,4'-dichlordifenyléteru přefiltruje s 5,0 g karborafinu. Čirý roztok se vykyselí kyselinou chlorovodíkovou na pH 3. Vyloučený amid se odfiltruje, promyje vodou do neutrální reakce a usuší. Získá se 27,8 g 100 % 2-chlormetansulfonylamino-4,4'-dichlordifenyléteru, to je 75,8 % teorie na nasazený amin. 3,2 g nezreagovaného aminu, obsaženého v tetrachlormetanu se po odvodnění může vrátit k dalšímu pokusu.

P ř í k l a d 2

25,4 g 2-amino-4,4'-dichlordifenyléteru destilovaného se rozpustí v 86 g toluenu a během 12 hodin se při teplotě varu přidá 18 g chlormetansulfonylchloridu. Po jeho přidávku se reakční směs udržuje na varu ještě 42 hodin. Izolace se provede stejně jako v příkladu 1.

Získá se

25,1 g 100 % 2-chlormetansulfonylamino-4,4'-dichlordifenyléteru, to je 68,5 % teorie na použitý amin.

P ř í k l a d

25,4 g 2-amino-4,4'-dichlordifenyléteru se rozpustí ve
150,0 g 1,2-dichlorethanu a při 20 °C se přidá
17,9 g chlormetansulfonylchloridu.

Za míchání se vyhřeje v aparatuře opatřené zpětným chladičem k varu, tj. asi na 87 °C a na této teplotě se obsah udržuje po dobu 32 hodin. Po ochlazení se reakční směs zředí vodou a vypere od kyselých vodorozpustných složek. Nato se 2-chlormetansulfonylamino-4,4'-dichlordifenyléter převede louhem sodným do vodné fáze jako sodná sůl. Vykyselením kyselinou chlorovodíkovou se po odfiltrování získá 9,8 g 100% 2-dichlormetansulfonylamino-4,4'-dichlordifenyléteru, to je 26,7 % teorie na použitou aminolátku.

Nezreagovaný aromatický amin, rozpuštěný v 1,2-dichlorethanu se vrátí zpět k chlormetansulfonylaci.

P ř í k l a d 4

25,4 g 2-amino-4,4'-dichlordifenyléteru destilovaného se rozpustí v
111,0 g chlorbenzenu a přidá se
18,0 g chlormetansulfochloridu. Vyhřeje se na 132 °C a udržuje po dobu 20 hodin. Izolace a absorbance odplynů se provede stejně jako u příkladu 1.

Získá se

26,08 g 100% 2-chlormetansulfonylamino-4,4'-dichlordifenyléteru, což je 71,2 % teorie na nasazený amin.

P ř í k l a d 5

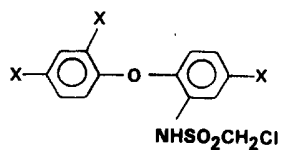
28,85 g 2-amino-4,2',4'-trichlordifenyléteru technického se rozpustí ve
130,00 g 1,2-dichlorbenzenu, přidá se
17,90 g chlormetansulfonylchloridu. Reakční směs se vyhřeje na 160 °C a na této teplotě se udržuje 24 hodin. Izolace se provede stejně jako u příkladu 1. Získá se
28,3 g 100% 2-chlormetansulfonylamino-4,2',4'-trichlordifenyléteru, to je 70,5 % teorie na použitý amin.

P ř í k l a d 6

25,4 g 2-amino-4,4'-dichlordifenyléteru destilovaného se rozpustí v
87,0 g toluenu a přidá se
17,9 g chlormetansulfonylchloridu. Po jeho přidavku se započne s uváděním plynného suchého dusíku a reakční směs se vyhřeje na teplotu varu a na této teplotě se udržuje po dobu 26 hodin. Izolace se provede obdobně jako u příkladu 1. Získá se
19,9 g 100% 2-chlormetansulfonylamino-4,4'-dichlordifenyléteru, to je 54,3 % teorie na použitý amin.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy chlorovaných 2-chlormetansulfonylaminodifenyléterů obecného vzorce



kde X je Cl nebo H, přičemž nejméně jedno X představuje Cl v poloze 4 nebo 4' reakcí chlormetansulfonylchloridu s příslušným chlorovaným 2-aminodifenyléterem v organickém rozpouštědle vyznačený tím, že se chlormetansulfonylace provádí bez přítomnosti katalyzátoru při teplotě 80 až 160 °C.