



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 27.09.78 (P. 209950)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 08.04.80

Opis patentowy opublikowano 23.02.1983

Int. Cl.²

**C25B 3/04
C07C 149/28**

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej

Twórcy wynalazku: Bolesław Fleszar, Przemysław Sanecki

Uprawniony z patentu: Politechnika Rzeszowska im. Ignacego Łukasiewicza, Rzeszów (Polska)

Sposób elektrochemicznego otrzymywania p-tiokrezolu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób elektrochemicznego otrzymywania p-tiokrezolu polegający na elektrowydredukcji p-toluenosulfochloroku lub kwasu p-toluenosulfonowego, względnie jego soli.

Znany powszechnie sposób otrzymywania p-tiokrezolu polega na chemicznej redukcji p-toluenosulfochloroku lub kwasu p-toluenosulfonowego pyłem cynkowym, cyną, chlorkiem cynowym i innymi reduktorami w środowisku kwaśnym. Wydzielanie produktu następuje poprzez destylację z parą wodną lub oddzielanie zanieczyszczonego produktu od środowiska reakcji i dalszą krystalizację.

Znana z literatury „Elektrochemia organicznych sojedinenij” autorów: A. P. Tomilow, S. S. Mojranowski, M. I. Fioszin i W. A. Smirnow, wydawnictwo Varh. der Naturf. Ges. in Basel 19, 37-45 (1908), metoda otrzymywania p-tiokrezolu polega na tym, że prowadzi się redukcję p-toluenosulfochloroku w roztworze kwasu solnego, przy czym jako katalizator stosuje się chlorek tytanu, a produkt końcowy otrzymuje się w postaci dwusiarczku. Inny podany w tej literaturze sposób polega na redukcji p-toluenosulfochloroku do p-tiokrezolu w roztworze kwasu siarkowego i alkoholu etylowego na katodzie ołowianej.

Przytoczone metody posiadają szereg wad i niedogodności, w tym nie rozwiązują całkowicie problemu mechanizmu złożonej elektrowydredukcji. Sam proces przebiega zbyt wolno i jest mało wydajny.

Celem wynalazku jest usunięcie podanych wad

2

i niedogodności. Zagadnieniem technicznym wymagającym rozwiązania jest opracowanie technologii otrzymywania p-tiokrezolu w oparciu o autokatalityczny mechanizm złożonej elektrowydredukcji zapewniającej doprowadzenie procesu do końca i uzyskanie maksymalnej wydajności.

Sposób według wynalazku polega na tym, że proces prowadzi się w roztworze zawierającym rozpuszczalnik organiczny i kwas nieorganiczny, np. kwas solny lub siarkowy, o dużym stężeniu wynoszącym 0,5–5 mol/dcm³ w elektrolizerze przepływowym, na katodzie. Przed rozpoczęciem procesu dodaje się do tego roztworu w przypadku stosowania kwasu p-toluenosulfonowego autokatalizator w postaci p-tiokrezolu lub p-toliloestru kwasu p-toluenosulfonowego w ilości co najmniej 1% do 25% molowo, natomiast w przypadku stosowania p-toluenosulfochloroku autokatalizator ten dodaje się na początku elektrolizy lub po zakończeniu pierwszego etapu elektrowydredukcji do kwasu p-toluenosulfonowego, przy czym proces ten prowadzi się aż do momentu uzyskania wartości szczytkowej prądu. Po zakończeniu elektrolizy p-tiokrezol wydziela się w znany sposób przez rozcieńczenie roztworu wodą, względnie przez oziębienie i krystalizację lub na drodze ekstrakcji n-heksanem.

Zaletą sposobu według wynalazku jest to, że umożliwia on doprowadzenie procesu do końca, gwarantując jego dużą wydajność. Opracowany sposób umożliwia uciąglenie procesu.

Sposób według wynalazku objaśniają dokładniej niżej podane przykłady.

Przykład I. 0,2 mola (38,108 g) p-toluenosulfochloroku elektrolizowano w elektrolizerze przeponowym w 1 dcm³ 4 m H₂SO₄ w etanolu na katodzie z siatki miedzianej amalganowej przy potencjale — 0,5 volt względem nasyconej elektrody kalomelowej do momentu, gdy prąd osiągnął wartość szczytkową. Roztwór wyjściowy do elektrolizy zawierał jako katalizator p-tiokrezol w ilości 20% molowo w stosunku do p-toluenosulfochloroku. W wyniku elektrolizy powstało 23,58 g p-tiokrezolu, przy czym wydzielanie prowadzono niezależnie trzema metodami:

— Roztwór po elektrolizie rozcieńczono 2—3-krotnie wodą i oddzielono osad p-tiokrezolu. Po osuszeniu otrzymano 22,36 g p-tiokrezolu, odliczając ilość wprowadzoną jako katalizator.

— Roztwór po elektrolizie oziębiono do temperatury 15—20°C i oddzielono osad od przesączu, który zawierał około 5 g p-tiokrezolu. Z osadu po wysuszeniu uzyskano 22,40 g p-tiokrezolu, a otrzymany przesącz zawierający 5 g p-tiokrezolu służył do dalszej elektrolizy, co umożliwiało zachowanie ciągłości procesu.

— Roztwór po elektrolizie ekstrahowano 2—3-krotnie n-heksanem, porcjami po 100 cm³, po czym z roztworu n-heksanowego po osuszeniu bezwodnym MgSO₄ i odparowaniu n-heksanu w próżni w atmosferze azotu uzyskano 23 g p-tiokrezolu.

Przykład II. 0,2 mola (35,637 g) p-toluenosulfonianu sodu elektrolizowano jako w przykładzie I, dodając jako katalizator p-tiokrezol w ilości 20% molowo w stosunku do p-toluenosulfonianu sodu. W wyniku elektrolizy powstało 23,65 g p-tiokrezolu, a jego wydzielanie prowadzono trzema niezależnymi metodami jak w przykładzie I, otrzymując odpowiednio 22,42 g, 22,47 g i 23,06 g p-tiokrezolu.

Przykład III. 0,2 mola (38,108 g) p-toluenosulfochloroku elektrolizowano jak w przykładzie I dodając jako katalizator p-toliloester kwasu p-tolu-

enotiosulfonowego w ilości 0,01 mola. W wyniku elektrolizy powstało 23,33 g p-tiokrezolu, po odliczeniu jego ilości powstałej przez elektroredukcję katalizatora. Z roztworu po rozcieńczeniu, oddzieleniu osadu i jego osuszeniu otrzymano 22,12 g p-tiokrezolu, odliczając ilość powstałą w wyniku elektroredukcji p-toliloestru kwasu p-toluenotiosulfonowego.

Przykład IV. 0,2 mola (35,637 g) p-toluenosulfonianu sodu elektrolizowano jak w przykładzie I dodając jako katalizator 0,01 mola p-toliloestru kwasu p-toluenotiosulfonowego. W roztworze po elektrolizie powstało 23,40 g p-tiokrezolu, po odliczeniu jego ilości powstałej przez elektroredukcję katalizatora. Z roztworu po rozcieńczeniu, oddzieleniu i osuszeniu osadu otrzymano 22,16 g p-tiokrezolu, odliczając ilość powstałą w wyniku elektroredukcji p-toliloestru kwasu p-toluenotiosulfonowego.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób elektrochemicznego otrzymywania p-tiokrezolu polegający na elektroredukcji p-toluenosulfochloroku lub kwasu p-toluenosulfonowego względnie jego soli w roztworze zawierającym rozpuszczalnik organiczny i kwas nieorganiczny w dużym stężeniu wynoszącym 0,5 do 5 mol/dcm³ w elektrolizerze przeponowym, na katodzie, **znamienny tym**, że proces prowadzi się po dodaniu do wyjściowego roztworu autokatalizatora w postaci p-tiokrezolu lub p-toliloestru kwasu p-toluenotiosulfonowego w ilości minimum 1% molowo, względnie — w przypadku stosowania p-toluenosulfochloroku — po dodaniu tego autokatalizatora na początku elektrolizy lub po zakończeniu pierwszego etapu elektroredukcji do kwasu p-toluenosulfonowego, a po zakończeniu elektrolizy p-tiokrezol wydziela się w znany sposób przez rozcieńczenie roztworu wodą albo oziębienie i krystalizację lub na drodze ekstrakcji n-heksanem.