



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

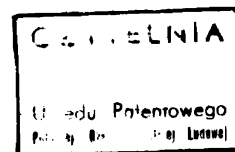
Int. Cl.³ C07C 149/28

Zgłoszono: 29.07.81 (P. 232426)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 07.06.82

Opis patentowy opublikowano: 31.03.1984



Twórcy wynalazku: Zdzisław Sznajder, Stanisław Hertyk

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

Sposób wytwarzania tolueno-3,4-dwutiolu

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania tolueno-3,4-dwutiolu o wzorze I, mającego zastosowanie w analizie kompleksometrycznej.

Znany jest z literatury (Mills H.W., Clark R.E.D., Journal of Chemical Society wyd. 1936, 178, Klason, Chemisch Berichte 20, 356 wyd. 1887 oraz Wynne W.P., Bruce J., Journal of Chemical Society 73, 751 wyd. 1898) sposób otrzymywania tolueno-3,4-dwutiolu, w którym substratem jest kwas 4-aminotolueno-3-sulfonowy. Substrat ten przeprowadza się w sól dwuazoniową, a otrzymany związek poddaje się reakcji z ksantogenianem etylowo-potasowym albo dwusiarczkiem potasowym, uzyskując kwas 4-tiokrezolo-3-sulfonowy w postaci soli potasowej. Następnie kwas 4-tiokrezolo-3-sulfonowy utlenia się do kwasu 3,4-dwusulfonowego, który pod działaniem tlenochloru fosforu i pięciochloru fosforu przekształca się w tolueno-3,4-dwusulfochlorek. Z kolei otrzymany tolueno-3,4-dwusulfochlorek poddaje się reakcji z cyną w obecności kwasu solnego otrzymując tolueno-3,4-dwutiol.

Znana jest również z literatury (El-Mawawy A.S., El-Khishen S.A., Alexandria Journal of Agriculture Research, 6, 45, wyd. 1958) odmiana podanego sposobu polegająca na tym, że kwas 4-tiokrezolo-3-sulfonowy poddaje się reakcji z tlenochlorkiem fosforu i uzyskuje się dwusiarczek 2,2'-dwuchlorosulfonylo-4,4'-dwumetylodwufenylowy, który poddaje się redukcji przy pomocy cyny i cynku wobec kwasu solnego i benzenu do tolueno-3,4-dwutiolu.

Podane metody mają pewne wady, gdyż są to procesy wieloetapowe i zachodzące z małą wydajnością. Ponadto niektóre półprodukty, takie jak związki dwuazoniowe i ich połączenia z ksantogenianami, mają własności wybuchowe.

Celem wynalazku jest uniknięcie przytoczonych wad. Sposób według wynalazku polega na tym, że 4-toluenosulfochlorek o wzorze 2 podaje się redukcji do 4-tiokrezolu o wzorze 3, a 4-tiokrezol utleniany jest do dwusiarczku 4,4'-dwumetylodwufenylowego o wzorze 4. Otrzymany dwusiarczek 4,4'-dwumetylodwufenylowy, korzystnie 1 cz. wag. poddaje się, w obecności chlorowanego rozpuszczalnika organicznego korzystnie 3 cz. wag., i przy ciągłym mieszaniu, reakcji z kwasem chlorosulfonowym korzystnie 10 cz. wag. w temperaturze od 273 K do 323 K, w wyniku której otrzymuje się dwusiarczek 2,2'-dwuchlorosulfonylo-4,4'-dwumetylodwufenylowy o wzorze 5, który poddaje się redukcji w znany sposób otrzymując tolueno-3,4-dwutiol.

Zastosowanie sposobu według wynalazku pozwala otrzymać produkt końcowy w wyniku mniejszej ilości etapów pośrednich. Dodatkową zaletą podanego sposobu jest wyeliminowanie półproduktów o własnościach wybuchowych.

Przedmiot wynalazku ilustruje niżej podany przykład.

Przykład. Do 19,1 części wagowych 4-toluenosulfochloroku o wzorze 2 dodaje się 285,5 części wagowych 25% kwasu siarkowego i 35,7 części wagowych pyłu cynkowego. Reakcję prowadzi się w temperaturze od 268 K do 273 K, a po jej zakończeniu mieszaninę ogrzewa się do 371 K, destyluje z parą wodną i otrzymuje się 9,5 części wagowych 4-tiokrezolu o wzorze 3, o temperaturze topnienia od 313 K do 314 K.

Następnie do 12,4 części wagowych 4-tiokrezolu o wzorze 3 dodaje się 194,6 części wagowych 10% wodnego roztworu wodorotlenku potasowego i wkrapla 136 części wagowych 3% roztworu nadtlenu wodoru. Reakcję prowadzi się w temperaturze od 293 K do 296 K. Po zakończeniu wkraplania mieszaninę ogrzewa się do temperatury 323 K. Wydzielony produkt odsącza się i przekrystalizowuje z alkoholu etylowego otrzymując 10,5 części wagowych dwusiarczku 4,4'-dwumetylodwufenyloвого o wzorze 4 o temperaturze topnienia od 318 K do 319 K.

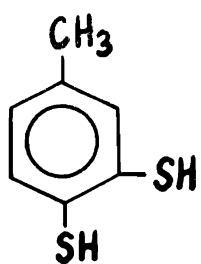
Następnie 24,6 części wagowych dwusiarczku 4,4'-dwumetylodwufenyloвого o wzorze 4 rozpuszcza się w 74,5 części wagowych chloroformu i wkrapla do 2446,5 części wagowych kwasu chlorosulfonowego w temperaturze 308 K, intensywnie mieszając. Po zakończeniu reakcji, mieszaninę wylewa się na lód i ekstrahuje chloroformem. Otrzymany ekstrakt suszy się, odbarwia węglem aktywnym, a produkt wydziela się za pomocą benzyny, a następnie krystalizuje się z acetonu. Otrzymuje się 5,3 części wagowych dwusiarczku 2,2'-dwuchlorosulfonylo-4,4'-dwumetylodwufenyloвого o wzorze 5, o temperaturze topnienia od 453 K do 457 K, połączonej z rozkładem związku.

Następnie do mieszaniny składającej się z 44,3 części wagowych dwusiarczku 2,2'-dwuchlorosulfonylo-4,4'-dwumetylodwufenyloвого o wzorze 5 i 237,4 części wagowych cyny wkrapla się 1170,0 części wagowych stężonego kwasu solnego. Po przereagowaniu mieszaninę ogrzewa się do temperatury od 265 K do 368 K, a następnie chłodzi i ekstrahuje benzenem. Ekstrakt suszy się, a następnie prowadzi się destylację w temperaturze 393 K, przy ciśnieniu $2,6 \cdot 10^3$ Pa i otrzymuje się 21,0 części wagowych tolueno-3,4-dwutiolu o wzorze 1, o temperaturze topnienia od 302 K do 303 K.

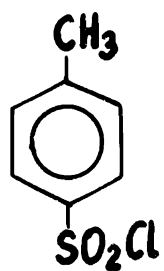
Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania tolueno-3,4-dwutiolu o wzorze 1 przez redukcję dwusiarczku 2,2'-dwuchlorosulfonylo-4,4'-dwumetylodwufenyloвого o wzorze 5, **znamienny tym**, że 4-toluenosulfochlorok o wzorze 2, poddaje się redukcji do 4-tiokrezolu o wzorze 3, a otrzymany związek utlenia się do dwusiarczku 4,4'-dwumetylodwufenyloвого o wzorze 4, który następnie, w obecności chlorowanego rozpuszczalnika organicznego, przy ciągłym mieszaniu, poddaje się reakcji z kwasem chlorosulfonowym w temperaturze od 273 K do 323 K, a otrzymany dwusiarczek 2,2'-dwuchlorosulfonylo-4,4'-dwumetylofenyloвого o wzorze 5, poddaje się redukcji w znany sposób.

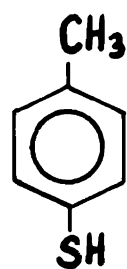
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję dwusiarczku 4,4'-dwumetylodwufenyloвого z kwasem chlorosulfonowym prowadzi się stosując na 1 część wagową dwusiarczku 4,4'-dwumetylodwufenyloвого 3 części wagowe chlorowanego rozpuszczalnika i 10 części wagowych kwasu chlorosulfonowego.



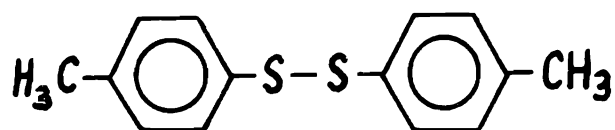
Wzór 1



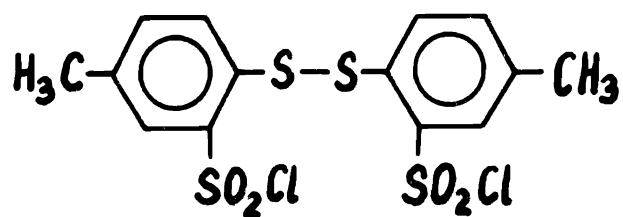
Wzór 2



Wzór 3



Wzór 4



Wzór 5