

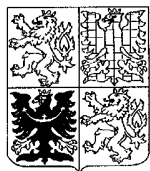
PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

2000 - 1460

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **12.10.1998**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **22.10.1997**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1997/19746540**

(33) Země priority: **DE**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **12.07.2000**
(Věstník č. 7/2000)

(86) PCT číslo: **PCT/EP98/06453**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO99/20604**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 07 C 381/02

C 07 C 319/06

C 07 C 319/14

C 07 C 321/26

C 07 C 321/28

C 07 C 313/04

(71) Přihlašovatel:

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, Leverkusen, DE;

(72) Původce:

Ullrich Friedrich-Wilhelm, Bergisch-Gladbach, DE;

Fiege Helmut, Leverkusen, DE;

Eymann Wolfgang, Köln, DE;

(74) Zástupce:

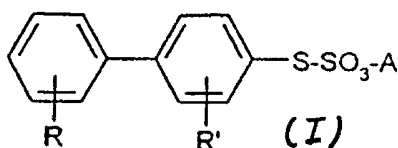
Všetečka Miloš JUDr., Hálkova 2, Praha 2, 12000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Kyseliny S-(4-bifenylyl)-thiosírové a jejich soli,
způsob jejich výroby a příprava 4-
merkaptobifenylylů**

(57) Anotace:

Kyseliny S-(4-bifenylyl)-thiosírové a jejich soli obecného vzorce I, kde A značí vodík, ekvivalent atomu kovu nebo popřípadě substituované amonium a R a R' každý, nezávisle na sobě, představuje vodík, C₁-C₆-alkylovou skupinu, C₁-C₆-alkoxyskupinu nebo halogen. Způsob jejich přípravy reakcí kyselin S-(4-bifenylyl)-sulfinových a jejich solí s vodným roztokem hydrogensířičitanu při pH od 2 do 7. Způsob přípravy 4-merkaptobifenylylů zahřátím kyselin S-(4-bifenylyl)-thiosírových a jejich solí v přítomnosti vodného roztoku silné kyseliny a následnou redukcí takto získaného bifenyldisulfidu.



JUL 1999
120 00 PRAGUE

Kyseliny S-(4-bifenylyl)-thiosírové a jejich soli, způsob jejich výroby a příprava 4-merkaptobifenylylů

Oblast techniky

Vynález se týká nových kyselin S-(4-bifenylyl)-thio-
sírových a jejich solí, způsobu jejich přípravy, vycházející
z kyselin S-(4-bifenylyl)-sulfinových a jejich solí a přípravy
4-merkaptobifenylylů z kyselin S-(4-bifenylyl)-thiosírových a
jejich solí.

Dosavadní stav techniky

4-merkaptobifenyly jsou důležitými meziprodukty pro
přípravu farmaceuticky a agrochemicky aktivních účinných
sloučenin (viz například: BE-A 887 423, US-A 3 912 757 a WO
96/25 936). Některé postupy přípravy 4-merkaptobifenylylů jsou
již známy, avšak všechny jsou neuspokojivé.

Tak bifenylylsulfonylchlorid může být redukován použitím
amalgamovaného zinku, metalického cínu nebo chloridu cína-
tého (viz například: J.A.C.S. 66, 1674 (1944), Chem. Ber.
13, 386 (1880) a Ann. Univ. Marie Curie-Sklodowska, Section
Aa, Volume Date 1966 No.21, 65 až 83 (1967). Ve všech těchto
postupech jsou produkovány odpadní vody, obsahující soli
těžkých kovů, jejichž likvidace představuje velké náklady.

Je také možné diazotovat 4-aminodifenylyl, po které je
využito reakce s ethylxanthátem draselným a zmýdelnění
vzniklého thioesteru (viz DE-A 23 17 142, str. 34 až 35).

Musí zde být použit vodorozpustný chlorid nikelnatý, který podobným způsobem přechází do odpadní vody, kde likvidace představuje vysoké náklady.

Reakce p-hydroxybifenylu s dimethylthiokarbomoylchloridem, po které následuje Newman-Kwartův přesmyk a nakonec zmýadelnění (viz J. Het. Chem. 15, 281 (1978) a VO 96/25 936) poskytuje 4-merkaptobifenyl s výtěžkem pouze 39 %.

Když 4-brombifenyl reaguje s natriummethylsulfidem nebo natriummethylsulfidem a vzniklý thioether je štěpen, tak se získají dobré výtěžky 4-merkaptobifenylu (například, 96 % teorie) pouze tehdy, když je akceptována manipulace s karcinogením triamidem kyseliny hexamethylfosforečné (viz Tetrahedron Lett, 21, 3099 (1980)). Použití jiných rozpouštědel, například dimethylformamidu, má za výsledek významně nižší výtěžky 4-merkaptobifenylu (například 67 % teorie - viz Synthesis 9, 751 (1983)).

Reakce 4-brombifenylu s elementární sírou a štěpení reakčního produktu pomocí lithiualuminiumhydridu k získání 4-merkaptobifenylu vyžaduje použití lithiualuminiumhydridu, se kterým se obtížně manipuluje (viz Tetrahedron Lett, 13, 1283 (1972)).

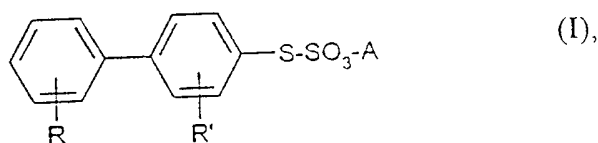
Jsou také známy redukční postupy přípravy 4-merkaptobifenylu, vycházející z aromatických sulfonylchloridů a aromatických disulfidů. Avšak redukce vodíkem a katalyzátory vzácných kovů vyžaduje teploty až do 150 °C a tlaky až do 15 MPa (viz EP-A 2755) a redukce červeným fosforem a jodem vede nezbytně ke vzniku kyseliny fosforečné a chlorovodíku (viz Chem. Ber. 99, 375 (1966) a vyžaduje červený fosfor,

se kterým se obtížně zachází.

Konečně je známo, že soli typu $R-S-SO_3M$ (R = organický zbytek, M = jednomocný kov) ve vodném kyselém prostředí všeobecně hydrolyzují za vzniku thiolů (viz Angew. Chem. 79, 525 (1967)). V předkládaném případě však byly produkovány disulfidy.

Podstata vynálezu

Nyní byly nalezeny kyseliny S-(4-bifenyl)-thiosírové a jejich soli, odpovídající obecnému vzorci (I)



ve kterém

A představuje vodík, ekvivalent atomu kovu nebo případně substituované amonium a

R a R' každý, nezávisle na sobě, představuje C_1 - C_6 -alkylovou skupinu, C_1 - C_6 -alkoxyskupinu nebo atom halogenu.

Ve vzorci (I),

A přednostně představuje vodík, dusík, draslík, 1/2 vápník, 1/2 hořčík, 1/2 zinek, NH_4 nebo NH_4 substituovaný 1 až 4 C_1 - C_6 -alkylovými zbytky a

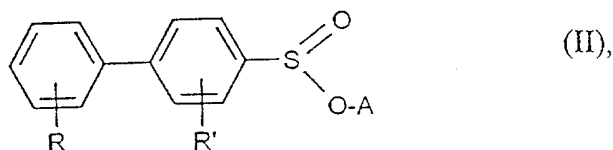
R a R' každý, nezávisle na sobě, představuje vodík, methyl, ethyl, methoxy, ethoxy, fluor nebo chlor.

Obzvláště výhodně ve vzorci (I)

A představuje vodík nebo sodík a

R a R' představují vodík.

Kromě toho je předmětem předloženého vynálezu způsob výroby kyselin S-(4-bifenyl)-thiosírových a jejich solí obecného vzorce (I), jehož podstata spočívá v tom, že se kyseliny S-(4-bifenyl)-sulfinové nebo jejich soli obecného vzorce (II)



ve kterém

A, R a R' jsou definovány stejně jako ve vzorci (I),

nechají reagovat s vodným roztokem hydrogensířičitanu při pH v rozsahu od 2 do 7.

Výhodné a obzvláště výhodné významy A, R a R' jsou ve vzorci (II) stejné, jako ve vzorci (I).

Kyseliny S-(4-bifenyl)-sulfinové a jejich soli

obecného vzorce vzorce (II), potřebné jako výchozí materiály, jsou známy a mohou být připraveny známým způsobem nebo analogicky (viz Ann. Univ. Marie Curie-Sklodowska, Section Aa, Volume Date 1966, No.21, 49 až 64 (1967)). Sloučenina obecného vzorce (II) nemusí být použita v čisté formě. Může, jestliže je to vhodné, obsahovat například až do 25 % hmotnostních příslušnou kyselinu bifenylsulfonovou a/nebo její soli. Sloučenina podle uvedeného vzorce (II) je výhodně používána ve formě své sodné soli.

Zcela obzvláště výhodná je sodná sůl kyseliny S-(4-bifenyl)-sulfinové.

Vhodné vodné roztoky hydrogensířičitanů jsou obzvláště vodné roztoky hydrogensířičitanů alkalických kovů, které jsou získány například tak, že se oxid siřičitý nebo kyselina siřičitá zavede do vodného roztoku hydroxidu sodného nebo vodného roztoku uhličitanu sodného nebo když se pyrosířičitan sodný ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) rozpustí ve vodě. Kromě hydrogensulfidových iontů může vodný roztok hydrogensířičitanu dodatečně obsahovat například siřičitanové ionty, kyselinu siřičitou nebo rozpuštěný oxid siřičitý. Vodný roztok hydrogensířičitanu může mít například koncentraci 10 až 50 % hmotnostních a výhodně má koncentraci 25 až 45 % hmotnostních. Vztaženo na 1 mol použité sloučeniny obecného vzorce (II) je možné použít například takové množství vodného roztoku hydrogensířičitanu, které odpovídá 1 až 5 mol hydrogensířičitanu. Toto množství je výhodně od 1,5 do 3 mol.

Jestliže po sloučení kyseliny S-(4-bifenyl)-sulfinové nebo sulfinátu obecného vzorce (II) a vodného roztoku hydrogensířičitanu má reakční směs pH mimo rozsah 2 až 7, je ještě nutné upravit pH do rozsahu 2 až 7, v nejjednodušším

případě přidáním vodného roztoku kyseliny chlorovodíkové.

Reakce s vodným roztokem hydrogensířičitanu je výhodně prováděna při pH od 3 do 5, které může být, pokud je to potřebné, upraveno přidáním kyseliny, například přidáním vodného roztoku kyseliny chlorovodíkové. Čím je kyselejší reakce a delší úprava v kyselejší prostředí, tím je vyšší riziko, že se reakce nezastaví ve stupni kyselin S-(4-bifenyl)-thiosírových a jejich solí obecného vzorce (II), ale bude pokračovat za vzniku příslušných bisdifenyl-disulfidů obecného vzorce (IV) (viz text dále). Toto může být žádoucí (viz text níže).

Jestliže je to vhodné, může být voda, například v množství až do 5, výhodně až do 3 hmotnostních dílů, vztaženo na jeden hmotnostní díl použité sloučeniny obecného vzorce (II), přidána do reakce s vodným roztokem hydrogensířičitanu.

Reakce s vodným roztokem hydrogensířičitanu může být prováděna například při teplotách v rozsahu od 50 do 200 °C. Přednost je dávana 120 až 170 °C. Jestliže má být reakce prováděna při teplotách nad teplotou varu (při atmosférickém tlaku) reakční směsi, je potřebné použití uzavřených a tlakově těsných reaktorů. V těchto případech se mohou vyskytnout tlaky až do 1,2 MPa.

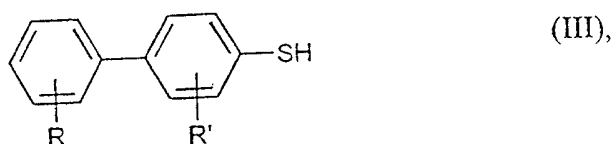
Po skončení reakce může být vzniklá sůl kyseliny S-(4-bifenyl)-thiosírové odseparována, například, v surové formě ochlazením reakční směsi, například, na teplotu místnosti a odfiltrováním a jestliže je to vhodné, vysušením sraženiny, která je pak přítomna. Jestliže je to požadováno, může být produkt dále vyčištěn, například extrakcí použitím

vroucího ethanolu.

Ze vzniklé soli kyseliny S-(4bifenyl)-thiosírové, zpravidla sodné soli, může být příslušná kyselina S-(4-bifenyl)-thiosírová uvolněna použitím známých metod. Výhodně je příslušná kyselina thiosírová uvolněna ze soli této kyseliny thiosírové reakcí na kyselém iontoměniči.

Z volných kyselin S-(4-bifenyl)-thiosírových mohou být jakékoliv soli příslušné kyseliny S-(4-bifenyl)-thiosírové připraveny neutralizací s příslušnou zásadou.

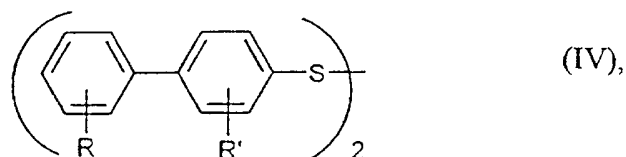
Byl nalezen také postup přípravy 4-merkaptobifenylů o obecného vzorce (III)



ve kterém

R a R' jsou definovány stejně jako ve vzorci (I),

který se vyznačuje tím, že se kyseliny S-(4-bifenyl)-thiosírové a jejich soli, odpovídající vzorci (I), zahřívají v přítomnosti vodného roztoku silné kyseliny a výsledný bisdifenylidisulfid obecného vzorce IV



ve kterém

R a R' jsou definovány stejně jako ve vzorci (I),
se redukuje.

Vhodné vodné roztoky silných kyselin jsou například kyselina sírová o koncentracích například 0,05 až 30, přednostně 1 až 30 % hmotnostních. Množství kyseliny může být například vybráno tak, že pH výsledné reakční směsi je v rozsahu od 0 do 2. Teploty pro úpravu vodným roztokem silné kyseliny mohou být například v rozsahu od 50 do 200 °C, přednostně v rozsahu od 80 do 170 °C.

Z reakční směsi může být připravený bisdifenyldisulfid izolován ochlazením reakční směsi například na teplotu místnosti a odfiltrováním a popřípadě vysušením získané sraženiny.

Redukce bidifenyldisulfidu uvedeného obecného vzorce (IV) na příslušný 4-merkaptobifenyl obecného vzorce (III) může být například provedena podle známých metod, jako je redukce natriumborhydridem (viz DE-A 44 20 777), katalytická redukce katalyzátorem na bázi sulfidu molybdenu při vysokých tlacích (viz J. Org. Che. 24, 1598 (1959) nebo katalytickou redukcí katalyzátory na bázi paládía, Raneyova kobaltu nebo Raneyova niklu při vysokých tlacích v kapalném, dvoufázovém systému (viz DE-A 17 68 421 a JP-A (Japanese Published Specification) 60 199 871).

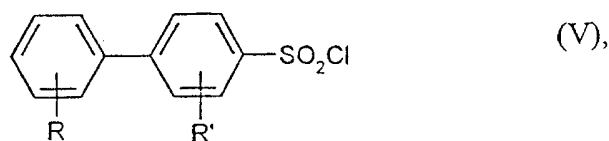
Tato redukce je však výhodně prováděna jako katalytická redukce kovovými katalyzátory 8. vedlejší skupiny

periodického systému prvků nebo katalyzátory Raneyova typu v alkoholickém roztoku a v přítomnosti alkalických sloučenin, například při teplotách v rozsahu od 20 do 200 °C a tlacích až do 5 MPa. Tyto redukce tvoří část předmětu jiné patentové přihlášky, která byla předložena současně stejným přihlašovatelem.

Při způsobu výroby 4-merkaptobifenylů obecného vzorce (III) z kyselin difenylsulfinových a jejich solí obecného vzorce (II) podle předloženého vynálezu není nezbytně nutné izolovat vzniklé kyseliny S-(4-bifenyl)-thiosírové a jejich soli obecného vzorce (I). V reakci s vodným roztokem hydrogensířičitanu k přípravě bisdifenyldisulfidů obecného vzorce (IV) je možné upravit vhodné pH během nebo po reakci a/nebo využít dostatečně dlouhé reakční doby a tak pokračovat přímo na příslušný bisdifenyldisulfid obecného vzorce (IV) bez izolace kyselin S-(4-bifenyl)-thiosírových nebo jejich solí obecného vzorce (I).

Bisdifenyldisulfid uvedeného obecného vzorce (IV) nemusí být použit v čisté formě pro redukci, obzvláště, když má být redukce provedena výhodným způsobem, popsáným výše. Například je možné smísit ještě vlhký filtrační koláč, získaný při přípravě s alkoholem, alkalickou sloučeninu a katalyzátor a pak provést hydrogenaci.

Kyseliny S-(4-bifenyl)-thiosírové a jejich soli obecného vzorce (II), které jsou potřebné pro přípravu 4-merkaptobifenylů obecného vzorce (III) podle předloženého vynálezu mohou být také připraveny in situ reakcí příslušného difenyl-4-sulphonylchloridu obecného vzorce V



ve kterém

R a R' jsou definovány stejně jako ve vzorci (I),

při pH v rozsahu od 6 do 10 s vodným roztokem hydrogensířičitanu při 40 až 80 °C, po které následuje přidání SO₂ a zahřátí na 70 až 180 °C. Bisdifenylidisulfidy obecného vzorce (IV) jsou získány přímo bez mezifáze izolace příslušných kyselin S-(4-bifenyl)-sulfinových nebo jejich solí obecného vzorce (II) a bez izolace příslušných kyselin S-(4bifenyl)-thiosírových nebo jejich solí obecného vzorce (I).

V tomto způsobu je pH během reakce s vodným roztokem hydrogensířičitanu přednostně od 7,5 do 9 a teplota po zavedení SO₂ je přednostně od 90 do 160 °C. Jestliže je reakce provedena nad teplotou varu reakční směsi (při atmosférickém tlaku), musí být použity uzavřené a tlakově těsné reakční nádoby.

Předkládaný vynález poskytuje postup přípravy 4-merkaptobifenylů obecného vzorce (III) přes příslušné nové kyseliny S-(4-bifenyl)-thiosírové nebo jejich solí obecného vzorce (I), který má řadu výhod. Není produkována žádná odpadní voda, obsahující těžké kovy, 4-merkaptobifenyle obecného vzorce (III) jsou získány s vysokými výtěžky, nejsou potřebná žádná zvláštní bezpečnostní opatření pro manipulaci s karcinogenními rozpouštědly a nejsou používána žádná činidla, se kterými se obtížně zachází, nejsou vyrábě-

ny žádné vedlejší produkty a je možné vyloučit vysoké tlaky. Součet těchto pozitivních vlivů je obzvláště překvapující, protože Angew. Chem. 79, 525 (1967) popisuje kyselou hydrolýzu Bunteho solí jako všeobecně vhodnou metodu pro přípravu thiolů. Není tomu tak v předkládaném případě. Za popisovaných podmínek zde vznikly bisdifenylidisulfidy. Tyto látky musely být reduktivně štěpeny k získání merkaptanu. Obzvláště překvapující je to, že navzdory mnoha krokům mohou být bifenylylsulfonfylchloridy konvertovány tímto způsobem přes kyseliny S-(4-bifenylyl)thiosírové na 4-merkaptobifenylyl s vysokými výtěžky.

Příklady provedení vynálezu

P ř í k l a d 1

Příprava sloučeniny obecného vzorce (I) ze sloučeniny obecného vzorce (II).

140 g sodné soli kyseliny difenylsulfonové (obsah 66,8 % hmotnostních, vedle 10,5 % hmotnostních sodné soli kyseliny difenylsulfonové) bylo zamícháno do 200 ml vody s 210 ml vodného roztoku hydrogensířičitanu (koncentrace 39 % hmotnostních). Použitím vodného roztoku kyseliny chlorovodíkové o koncentraci 37 % hmotnostních bylo pH upraveno na 4. Tato směs byla zahřáta v autoklávu na teplotu 150 °C a pak míchána při teplotě 150 °C a tlaku mezi 0,41 MPa a 0,43 MPa po dobu 2 hodin. Po ochlazení na teplotu místnosti byla vzniklá suspenze odfiltrována při současném odsávání a izolovaná pevná fáze byla sušena. Tímto způsobem bylo získáno 126,4 g surové kyseliny S-(4-bifenylyl)-thiosírové jako sodné soli s výtěžkem 78 % teorie. Kromě kyseliny

bifenylsulfonové, která byla stržena, byla detekována jako vedlejší produkt použitím metody HPLC nezreagovaná kyselina sulfinová, ale nebyl detekován žádný bis-difenyldisulfid. Izolovaná pevná fáze byla extrahována vroucím ethanolem. Při ochlazení extraktu se sodná sůl kyseliny S-(4-bifenyl)-thiosírové vysrážela jako monohydrát. Izolovaný produkt měl IR absorpční pásma, charakteristická pro Bunteho soli. Elementární analýzou byly získány následující výsledky

(výpočet/nalezeno):

C 47,1/47,4; H 3,6/3,6; O 20,9/20,0; S 20,9/20,9;
Na 7,5/8,0.

P ř í k l a d 2

Příprava sloučeniny obecného vzorce (IV) ze sloučeniny obecného vzorce (I).

Bylo nadávkováno 100 ml vodného roztoku kyseliny sírové o koncentraci 10 % hmotnostních a zahřáto na teplotu 100 °C a pak bylo přidáno 17 g surové látky z příkladu 1. Po krátké době se při pH 0 z roztoku vysrážela bílá pevná fáze, která byla zpočátku pouze mírně zakalená. Po 30 minutách míchání při teplotě 100 °C byla dávka ochlazena na teplotu místnosti a pak odfiltrována při současném odsávání. Izolovaná pevná fáze byla sušena při teplotě 50 °C a tlaku 0,01 MPa a bylo získáno 8,2 g bisdifenyldisulfidu s obsahem 86,3 % hmotnostních (HPLC). Kyselina S-(4-bifenyl)-thiosírová nebyla již dále zjištělná.

P ř í k l a d 3

Příprava sloučeniny obecného vzorce (IV) ze sloučeniny obecného vzorce (V).

Bylo nadávkováno 440 ml vodného roztoku hydrogensířičitanu (koncentrace 39 % hmotnostních) a 550 ml vody se 125 ml vodného roztoku hydroxidu sodného (koncentrace 45 % hmotnostních) a smíseno s 2,2 g triethylbenzylamoniumchloridu. Směs byla zahřáta na teplotu 60 °C. Během jedné hodiny bylo zavedeno 289,5 g difenyl-4-sulfonylchloridu (koncentrace 96 % hmotnostních) a pH bylo současně udržováno na 8 dávkováním vodného roztoku hydroxidu sodného o koncentraci 45 % hmotnostních. Během 3 hodin dalšího míchání byla také prováděna kontrola pH. Ve smaltovaném autoklávu pak byla reakční směs smíchána s 80 ml oxidu siřičitého a zahřívána při teplotě 130 °C po dobu 3 hodin. Dávka byla míchána při teplotě 130 °C a tlaku mezi 0,44 a 0,69 MPa po dobu 6 hodin. Během této doby proběhla fáze kyseliny S-(4-bifenyl)-thio-sírové. Směs byla následovně ochlazená na teplotu místnosti a odplyněná a vzniklá suspenze byla odfiltrována při současném odsávání. Filtrační koláč byl sušen a bylo získáno 237,4 g bisdifenyldisulfidu s obsahem 78,3 % hmotnostních. To odpovídá výtěžku 91,2 % teorie.

P ř í k l a d 4

Příprava sloučeniny obecného vzorce (III) ze sloučeniny obecného vzorce (IV).

314 g bisdifenyldisulfidu (získaného podle příkladu 3) bylo jako vlhký filtrační koláč suspendováno v 1 l ethanolu a smícháno s 44 g hydroxidu sodného a 24,7 g hydridu

sodného. Vzniklá směs byla míchána při teplotě 70 °C po dobu 6 hodin a získaná suspenze pak byla odfiltrována při současném odsávání při teplotě 70 °C. Filtrační zbytek byl promyt 250 ml ethanolu. Filtrát a promývací kapalina byly spojeny a upraveny na pH 1 použitím 900 ml vodného roztoku kyseliny chlorovodíkové o koncentraci 7 % hmotnostních. Vysrážený produkt byl odfiltrován při současném odsávání, promyt 500 ml vody a sušen. Bylo získáno 174,2 g bílého prášku s teplotou tání 111 až 113 °C. Obsah 4-merkaptobifenyly v prášku byl 98,3 % hmotnostních (stanoveno jodometricky). To odpovídá výtěžku 83,6 % teorie, vztaženo na použitý difenyl-4-sulfonylchlorid.

P ř í k l a d 5

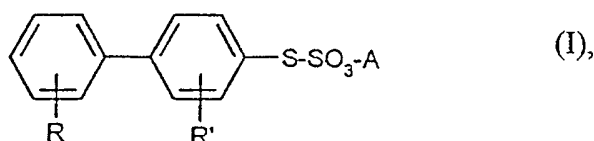
Příprava sloučeniny obecného vzorce (III) ze sloučeniny obecného vzorce (IV).

270 g bisdifenyl-disulfidu bylo připraveno jako v příkladu 3 a jako vlhký filtrační koláč suspendováno v 800 ml ethanolu a smícháno s 44 g hydroxidu sodného a 5,5 g Raneyova niklu. V autoklávu byla směs zahřáta na teplotu 80 °C a pak byl aplikován vodík při tlaku 1 MPa. Po 4 hodinách byla absorpce vodíku ukončena. Dávka byla ochlazená a odplyněna. Po filtraci se současným odsáváním při teplotě 60 °C byl matečný louh okyselen 840 ml vodného roztoku kyseliny chlorovodíkové o koncentraci 5,4 % hmotnostních a produkt vysrážen. Produkt byl odfiltrován při současném odsávání, promyt 250 ml vody a sušen. Bylo získáno 178,8 g bílého prášku s teplotou tání 110 až 112 °C. Obsah 4-merkaptodifenyly byl 91,8 % hmotnostních (stanoveno jodometricky). To odpovídá výtěžku 80,1 % teorie, vztaženo na použitý difenyl-4-sulfonylchlorid.

*Patentový úřad
Československé socialistické republiky
220 06 Praha 6, Střelovna 7*

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Kyseliny S-(4-bifenyl)-thiosírové a jejich soli, obecného vzorce (I),



ve kterém

A značí vodík, ekvivalent atomu kovu nebo popřípadě substituované amonium a

R a R' každý, nezávisle na sobě, představuje vodík, C₁-C₆-alkylovou skupinu, C₁-C₆-alkoxy skupinu nebo halogen.

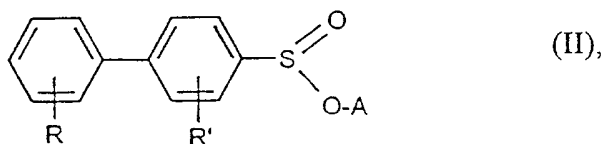
2. Kyseliny a soli podle nároku 1,
v y z n a č u j í c í s e t í m, ž e ve vzorci (I)

A představuje vodík, sodík, draslík, 1/2 vápník, 1/2 hořčík, 1/2 zinek, NH₄ nebo NH₄, který je substituován 1 až 4 C₁-C₆-alkylovými zbytky a

R a R' každý, nezávisle na sobě, představuje vodík, methyl, ethyl, methoxy, ethoxy skupiny, fluor nebo chlor.

3. Způsob přípravy kyselin S-(4-bifenyl)-thiosírových

a jejich solí podle nároku 1,
v y z n a č u j í c í s e t í m , že kyseliny
S-(4-bifenylyl)-sulfinové nebo jejich soli obecného vzorce II



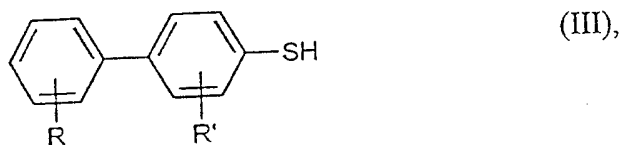
ve kterém

A, R a R' jsou definovány stejně, jako v nároku (I),

nechají reagovat s vodným roztokem hydrogensířičitanu při pH
v rozsahu od 2 do 7.

4. Způsob podle nároku 3,
v y z n a č u j í c í s e t í m , že se použije 1 až 5
mol hydrogensířičitanu na mol sloučeniny obecného vzorce
(II) a reakce s vodným roztokem hydrogensířičitanu se
provádí při teplotách v rozsahu od 50 do 200 °C.

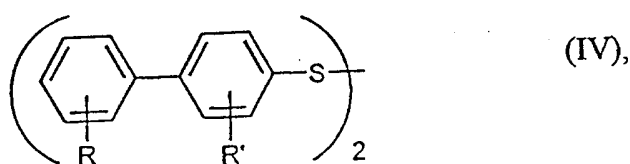
5. Způsob přípravy 4-merkaptobifenylylů obecného vzorce
(III)



ve kterém

R a R' jsou definovány stejně jako v nároku 1,

v y z n a č u j í c í s e t í m, ž e kyseliny S-(4-bifenylyl)-thiosírové a jejich soli, odpovídající sloučeninám podle nároku 1, které byly získány reakcí kyselin S-(4-bifenylyl)-sulfinových nebo jejich solí obecného vzorce (II) z nároku 3 s vodným roztokem hydrogensířičitanu při pH 2 až 7, se zahřejí v přítomnosti vodného roztoku silné kyseliny a výsledný bisdifenyldisulfid obecného vzorce (IV)



ve kterém

R a R' jsou definovány stejně jako v nároku 1,

se redukuje.

6. Způsob podle nároku 5,

v y z n a č u j í c í s e t í m, že vodný roztok použité silné kyseliny je vodný roztok kyseliny sírové o koncentraci 0,05 až 30 % hmotnostních a v reakční směsi je udržováno pH v rozsahu od 0 do 2.

7. Způsob podle nároků 5 a 6,

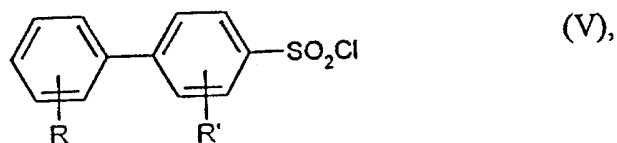
v y z n a č u j í c í s e t í m, že zahřátí v přítomnosti vodného roztoku silné kyseliny je provedeno v rozsahu teplot od 50 do 200 °C.

8. Způsob podle nároků 5 až 7,

v y z n a č u j í c í s e t í m , že se redukce provádí za použití natriumborhydridu nebo jako katalytická redukce použitím katalyzátorů na bázi sulfidu molybdenu, paladiových katalyzátorů, Raneyova kobaltu nebo Raneyova niklu.

9. Způsob podle nároků 5 až 8,
v y z n a č u j í c í s e t í m , že se neizolují kyseliny S-(4-bifenyl)-thiosírové a jejich soli obecného vzorce (I) .

10. Způsob podle nároků 5 až 9,
v y z n a č u j í c í s e t í m , že kyseliny S-(4-bifenyl)-thiosírové a jejich soli obecného vzorce (II) jsou připraveny in situ reakcí příslušného difenyl-4-sulfonylchloridu obecného vzorce (V)



ve kterém

R a R' jsou definovány stejně jako v nároku 1,

při pH v rozsahu od 6 do 10 s vodným roztokem hydrogensířičitanu při 40 až 80 °C, načež následuje přidání SO₂ a zahřátí na teplotu 70 až 180 °C.