СОЮЗ СОВЕТСКИХ СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ РЕСПУБЛИК

(19) SU (11) 1281171 A3

(51) 4 C 07 C 149/34

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ВСЕ... 13 ... БИБЛИ...

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К ПАТЕНТУ

(21) 3593067/23-04
(22) 16.05.83
(31) 378993, 481874
(32) 17.05.82, 11.04.83
(33) US
(46) 30.12.86. Бюл. № 48
(71) Е.И. Дюпон де Немур энд Компани (US)
(72) Ольден Двейн Джосей (US)
(53) 547.269.07 (088.8)
(56) РЖХим (1972), 6Ж292.

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ОРТО-ХЛОРФЕНИЛАЛКИЛСУЛЬФИДОВ

(57) Изобретение касается замещенных арилалифатических сульфидов, в частности синтеза о-хлорфенилалкилсульфидов (I), которые используют в производстве гербицидов. Повышение выхода (I) и упрощение процесса достигается использованием другого сырья, перерабатываемого в других более простых условиях. Процесс ведут реакцией о-дихлорбензола (II) с C_1-C_3-алкилмеркаптидом щелочного металла (III) в присутствии катализатора - полиэтиленгликоля (IV) или простого неразветвленного полиэфира с мол. массой 300-2000 (V), который берут в количестве 2-18 мас.%, считая на (III) при 95-195°С, в основном при кипении реакционной смеси в атмосфере азота в течение 2 ч. После охлаждения отфильтровывают осадок, а из фильтрата фракционной перегонкой выделяют (I) с выходом до 85% (для V) или до 74% (для IV).

(19) SU (11) 1281171 A3

Изобретение относится к усовершенствованному способу получения орто-хлорфенилалкилсульфидов, которые находят применение в качестве промежуточных продуктов в синтезе гербицидов.

Целью изобретения является повышение выхода целевых продуктов и упрощение процесса.

Указанная цель достигается за счет использования в качестве исходного продукта о-дихлорбензола (ОДХБ) и проведения процесса в присутствии в качестве катализатора ациклического полиэтиленгликоля или неразветвленного простого эфира со средней мол. массой 300-2000 в количестве 2-18 мас.% в пересчете на алкилмеркаптид при 95-195°С.

Пример 1. Смесь 100 г ОДХБ, 38 г пропилмеркаптида калия и 5,7 г (15 мас.%) полиэтиленгликоля Carbowax®2000 фирмы Union Carbide нагревают при температуре дефлегмации в атмосфере азота в течение 2 ч. За это время температура повышается от 175 до 195°С с растворением всего количества твердых веществ. Реакция завершена через 2 ч (по данным ГЖХ). Выпавшее по охлаждении количество твердых веществ отфильтровывают. По данным ГЖХ фильтрат содержит 49,7 мас.% о-хлорфенилпропилсульфида (выход 83,5%). Путем фракционной перегонки фильтрата получают 62,6 г (74%) о-хлорфенилпропилсульфида с т.кип. 75°С (0,7 мм рт.ст.).

ЯМР-спектр ($CDCl_3$): 6,8-7,5 (м,4Н); 1,6 (м, 2Н); 2,85 (т, 2Н); 1,0 (т, 3Н).

Пример 2. Аналогичен примеру 1, но с применением 5,8 г полиэтиленгликоля Carbowax® 300 фирмы Union Carbide и с нагреванием в течение 5 ч получают выход сульфида 90% (по данным ГЖХ). ЯМР-спектр и время удерживания ГЖХ продукта те же самые, что и для продукта по примеру 1.

Пример 3. Смесь 118 г ОДХБ, 40 г 85% пропилмеркаптида калия и 6 г неразветвленного простого полиэфира, содержащего 63 мол.% этиленоксидных и 37 мол.% тетрагидрофурановых мономерных звеньев со средней мол.массой 1615 нагревают при температуре дефлегмации в течение ночи. После охлаждения и фильтрации в целях отделения твердых веществ фильтрат перегоняют в вакууме для удаления растворителя. Количественная ГЖХ показывает 85%-ный выход о-хлорфенилпропилсульфида.

Аналогично этому примеру, но с применением метилмеркаптида вместо н-пропилмеркаптана получают о-хлорфенилметилсульфид.

Для иллюстрации действия катализатора на эту реакцию приготовляют смесь 147 г ОДХБ и 43 г метилмеркаптида калия и в отсутствии катализатора перемешивают и нагревают ее в течение 1 ч при 95-100°С. После этого о-хлорфенилметилсульфид едва обнаруживается по ГЖХ (площадь 0,002%). Наоборот, если ввести в начале реакции полиэтиленгликоль Carbowax® 300 (18 мас.%, считая на вес меркаптида), то через 30 мин получают фильтрат с площадью 44%, а через 60 мин - 47%. По достижении этого значения реакция в основном завершена. Подобный результат получают в случае применения полиэтиленгликоля Carbowax® 350.

Пример 4. Смесь из 80 г о-дихлорбензол (ОДХБ), 23,5 г безводного калий-метилмеркаптида и 0,47 г (2% по весу) Carbowax® 400 нагревают до температуры кипения в атмосфере азота. По истечении 2 ч с обратным холодильником данные, полученные при газожидкостной хроматографии, показывают содержание в смеси ОДХБ: площадью 82,6% и о-хлорфенилметилсульфида площадью 16,9%. После дополнительных 2 ч с обратным холодильником количества компонентов составляют площадь 77,8 и 21% соответственно, что говорит о постоянной аккумуляции продукта.

Формула изобретения

Способ получения орто-хлорфенилалкилсульфидов на основе производного хлорбензола при нагревании, отличающийся тем, что, с целью повышения выхода целевых продуктов и упрощения процесса, в качестве производного хлорбензола используют орто-дихлорбензол, который подвергают взаимодействию с C_1-C_3-алкилмеркаптидом щелочного металла в присутствии в качестве катализатора ациклического полиэтилен-

гликоля или неразветвленного простого полиэфира со средней мол. массой 300-2000 в количестве 2-18 мас.% в пересчете на алкилмеркаптид при 95-195°С.

Приоритет по признакам:

17.05.82. В качестве катализатора используют ациклический полиэтиленгликоль.

11.04.83. В качестве катализатора используют неразветвленный простой эфир.

Составитель Т. Власова
Редактор Ю. Середа Техред М.Ходанич Корректор М. Шароши

Заказ 7136/60 Тираж 379 Подписное
ВНИИПИ Государственного комитета СССР
по делам изобретений и открытий
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Производственно-полиграфическое предприятие, г. Ужгород, ул. Проектная, 4