



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

215492
(11) (B1)

(22) Přihlášeno 26 02 81
(21) (PV 1367-81)

(51) Int. Cl.³
C 07 C 149/26

(40) Zveřejněno 30 10 81
(45) Vydáno 01 01 85

(75)

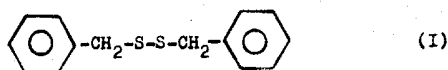
Autor vynálezu

SIMANDL JAROSLAV ing., LOREŇ JOSEF, KUTIL BEDŘICH ing.,
ČUDA JAROSLAV, PARDUBICE

(54) Způsob přípravy dibenzylsulfidu

Způsob přípravy dibenzylsulfidu reakcí benzychloridu s vodným roztokem disulfidu sodného při teplotě 70 až 90 °C tak, že se reakce provádí za přísady kvarterních amoniových solí a reakcí vzniklý dibenzylsulfid se po ochlazení a zkrystalování taveniny oddělí filtrací.

Vynález se týká přípravy dibenzylsulfidu. Dibenzylsulfid (bis-fenylmetyldisulfid) vzorce I



se kromě jiných způsobů připravuje známým způsobem reakcí benzylchloridu s Na_2S_2 v etanolu za varu (BIOS 62,914).

Průmyslově se reakce provádí ve vodném prostředí při teplotách pod teplotou varu (US pat. 2 185 007). Pro zvětšení mezifázového povrchu při této heterogenní reakci se do reakční směsi přidávají emulgátory anionaktivního nebo neionogenního charakteru (SSSR pat. 168 205).

Nevýhodou neionogenních emulgátorů je jejich poměrně nízká účinnost, poněvadž za podmínek reakce působí i při vysokém oxyetylačním stupni nad teplotou zákalu, čímž ztrácejí emulgační schopnost.

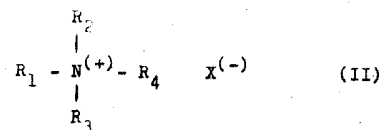
Mnohem účinněji urychlují reakci benzylchloridu s Na_2S_2 emulgátory anionaktivní, již v koncentraci 0,02 mmol na 1 mol benzylchloridu. K tomu účelu jsou vhodné nejrozličnější anionaktivní tenzidy sulfonanového nebo sulfátového typu, jako alkylsulfonany, alkylarylsulfonany, alkylsulfáty, kde alkyl obsahuje 8 až 20 atomů uhlíku, a jiné. Nevýhodou anioaktivních emulgátorů je dosti značné pěnění při vyšším dávkování, zvláště obsahují-li rozvětvené alkyly. U tenzidů s vyššími alkyly bývá na závadu nízká rozpustnost v reakční směsi s vysokým obsahem elektrolytů. Sulfatované typy se navíc za podmínek reakce v alkalickém prostředí snadno zmýdelňují, čímž ztrácejí účinnost. Aby se zajistil vysoký výtěžek dibenzylsulfidu, používá se při kondenzaci alkalický disulfid v přebytku 5 až 30 % nad stechiometrickým poměrem komponent. Při nižším přebytku se výtěžek dibenzylsulfidu snižuje a vznikají vedlejší kapalné látky. Je to jednak benzylalkohol z hydrolyzy benzylchloridu, jednak benzylmerkaptan nepříjemného česnekového zápachu. Benzylmerkaptan vzniká reakcí benzylchloridu s NaHS . Tento kyselý siřník bývá většinou obsažen ve výchozím technickém Na_2S z něhož se Na_2S_2 připravuje, nebo se při některých vedlejších reakcích benzylchloridu tvoří. Se sírou disulfid netvoří.

Bylo zjištěno, že i při stechiometrickém poměru komponent lze dosáhnout velmi čistého dibenzylsulfidu ve výtěžku nad 95 %, provádí-li se kondenzace za přítomnosti 0,05 až 0,2 molu volného NaOH nebo jiného rozpustného hydroxidu. Proti očekávání nenastává za podmínek kondenzace při 70 až 90 °C ve značnější míře hydrolyza benzylchloridu na benzylalkohol, poněvadž, jak bylo zjištěno, je reakce s Na_2S_2 přibližně o dva řády rychlejší.

Dále bylo zjištěno, že se reakce benzylchloridu s Na_2S_2 ještě více urychlí a konkurenční hydrolyza v alkalickém prostředí potlačí, přidají-li se do reakce místo neionogenních nebo anionaktivních emulgátorů kationaktivní tenzidy, tzv. katalyzáto-

ry fázového přenosu. (Phase Transfer Catalysis: Ang. Chemie 86, 187).

Jako zvláště účinné katalyzátory byly zjištěny kvartérní amoniové soli vzorce II,



kde R_1 je alkyl s počtem atomů uhlíku 10 až 20, R_2 , R_3 jsou stejné nebo různé nižší alkyly s počtem atomů uhlíku 1 až 4 nebo glykoléterové řetězce $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{H}$, kde $n = 1$ až 20, R_4 je nižší alkyl s počtem atomů uhlíku 1 až 4 nebo benzyl, X je halogenový nebo metylsíranový aniont.

Tyto tenzidy urychlují kondenzaci benzylchloridu s Na_2S_2 již v množství 0,01 mmol na 1 mol benzylchloridu. Jejich působením se reakce převádí z mezifázového povrchu do organické fáze tím, že s reagujícím aniontem vytvářejí přechodnou amoniovou sloučeninu, rozpustnou v organické fázi.

V důsledku vysoké účinnosti uvedených amoniových solí lze reakční teplotu snížit až na 70 °C, čímž se dále sníží podíl hydrolyzy benzylchloridu. Dibenzylsulfid při reakci vzniklý se dále zpracovává známým způsobem, tj. krystalizací taveniny ochlazením a filtrací vykrystalovaného produktu. Dibenzylsulfid se používá jako přísada do minerálních olejů.

Výhoda způsobu kondenzace podle vynálezu spočívá v tom, že poskytuje ve výtěžku téměř teoretickém dibenzylsulfid vysoké čistoty bez doprovodných vedlejších kapalných látek, lze pracovat při dostatečné alkalitě s nepatrným přebytkem Na_2S_2 , což usnadňuje likvidaci nezreagovaného Na_2S_2 v odpadních vodách, vysokou účinností se zkracuje reakční doba, což znamená zvýšení produktivity, nižší dávkování tenzidu a nižší přebytky Na_2S_2 znamenají snížení znečištění odpadních vod a konečně nedochází při kondenzaci a zpracování k tvorbě pěny tím, že amoniové katalyzátory nepůsobí emulgačně.

Níže uvedené příklady ilustrují provedení podle vynálezu.

Příklad 1

Ve 180 ml vody se rozpustí 68,0 g Na_2S 60 % a 8,0 g NaOH . V získaném roztoku se při 50 °C za míchání rozpustí 16,7 g práškové síry. Takto vzniklý roztok Na_2S_2 se zahřeje na 70 °C a v něm se rozpustí 0,5 g dodecylmethylbenzylamoniumchloridu a při teplotě 70 až 75 °C se během 1 hod. vnáší 126,6 g benzylchloridu. V míchání při 75 °C se pokračuje další 3 hod., kdy je reakce skončena. Zchlazením reakční směsi za míchání na 50 °C tavenina dibenzylsulfidu zkrystaluje v jemné narůžovělé granulky. Po dochlazení suspenze na 30 °C se produkt odsaje a promyje vodou. Po usušení se získá 123 g dibenzylsulfidu o teplotě tuhnutí 66,5 °C. Použije-li se místo uvedené amoniové soli stejné množství kyseliny dodecylbenzen-

sulfonové, získá se 120 g dibenzylsulfidu o teplotě tuhnutí 62,5 °C, se znatelným zápachem benzylalkoholu.

Použije-li se 2 g neionogenního emulgátoru získaného adicí 20 mol etylenoxidu na 1 mol oleylalkoholu, získá se při pomalejším reakčním průběhu 122 g dibenzylsulfidu o teplotě tuhnutí 62,0 °C se slabým zápachem benzylalkoholu.

Příklad 2

Příprava roztoku Na_2S_2 se provede podle příkladu 1 za přidání 0,10 mol NaOH . Do roztoku se přidá 0,2 g amoniové soli, získané známým způsobem adicí 7 mol etylenoxidu na 1 mol oktadecylaminu a kvarternizací získaného aduktu dimetylsul-

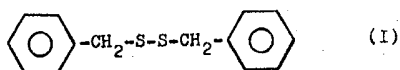
fátem. Při 80 °C se během 0,5 hod. vnese 126,6 g benzylchloridu a při této teplotě se směs míchá další 3 hod. Nato se vodná vrstva oddělí a tavenina produktu se rozmíchá při 70 °C ve 100 ml roztoku 15 % NaCl , z něhož při pomalém chlazení vykrystaluje. Odsátím a promytím vodou se získá 122 g velmi čistého dibenzylsulfidu o teplotě tuhnutí 67 °C.

Vynechá-li se přídavek NaOH do roztoku Na_2S_2 , získá se dibenzylsulfid s odporným česnekovým zápachem.

Sníží-li se množství Na_2S_2 na 0,5 mol za zachování 0,1 mol volného NaOH , získá se 122 g dibenzylsulfidu o teplotě tuhnutí 64,5 °C s nepatrným obsahem benzylalkoholu.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

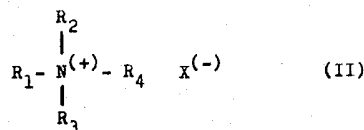
1. Způsob přípravy dibenzylsulfidu vzorce I



reakcí benzylchloridu s vodným roztokem disulfidu sodného v množství 0,5 až 0,7 mol při 70 až 90 °C, vyznačený tím, že se reakce provádí za přísady kvartérních amoniových solí v množství 0,1 až 10 mmol na 1 mol benzylchloridu a reakcí vzniklý dibenzylsulfid se po ochlazení a zkrystalování taveniny oddělí filtrací.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že

kvartérní amoniové soli jsou katalyzátory pro přenos fází obecného vzorce II,



kde R_1 je alkyl s počtem atomů uhlíku 10 až 20, R_2 , R_3 jsou stejné nebo různé nižší alkyly s počtem atomů uhlíku 1 až 4 nebo glykoléterové řetězce $\text{-(CH}_2\text{-CH}_2\text{-O)}_n\text{-H}$, kde $n = 1$ až 20, R_4 je nižší alkyl s počtem atomů uhlíku 1 až 4 nebo benzyl, X je halogenový nebo metylsíránový aniont.