



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 699 18 169 T2 2005.06.30

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 140 813 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 699 18 169.0

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/FR99/03273

(96) Europäisches Aktenzeichen: 99 961 161.9

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 00/39079

(86) PCT-Anmeldetag: 23.12.1999

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 06.07.2000

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 10.10.2001

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 16.06.2004

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 30.06.2005

(51) Int Cl.⁷: C07C 319/14

C07C 323/29

(30) Unionspriorität:

9816372 23.12.1998 FR

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE

(73) Patentinhaber:

Rhodia Chimie, Courbevoie, FR

(72) Erfinder:

SCHLAMA, Thierry, F-69570 Dardilly, FR;
BIGOURAUX, Jean-Christophe, F-42800 Dargoire,
FR

(74) Vertreter:

Patentanwälte Gesthuysen, von Rohr & Eggert,
45128 Essen

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON AROMATISCHEN THIOETHERN VOM DIPHENYLTYPE

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelebt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung hat ein Verfahren zur Herstellung von aromatischen Thioethern vom Diphenyltyp zum Gegenstand.

[0002] Genauer gesagt, zielt die Erfindung auf die Herstellung einer aromatischen Verbindung ab, die eine Kette aus mindestens zwei Phenylgruppen enthält, von denen mindestens eine Verbindung eine Thioethergruppe trägt.

[0003] Die Erfindung zielt insbesondere auf die Herstellung von 4-Chlor-4'-thiomethyldiphenylether ab.

[0004] Wenn man eine funktionelle Gruppe in ein Molekül vom Diphenyltyp einführen möchte, besteht das Problem darin, daß die Einführung einer funktionellen Gruppe an nur einem der beiden Benzolkerne schwierig ist.

[0005] Es ist nach Chemical Abstracts 56(8), 1962, Nr. 8612i bekannt, die Verbindung 4-(2-MeC₆H₄S)C₆H₄OPh durch Reaktion eines Diazoniumsalzes p-H₂NC₆H₄-OPh-HCl und o-HSC₆H₄Me in Gegenwart von Natriumcarbonat herzustellen.

[0006] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist es, ein anderes Verfahren bereitzustellen, welches die Einführung mindestens einer Thioethergruppe an einer der Phenylgruppen ermöglicht.

[0007] Es wurde nun ein Verfahren zur Herstellung von aromatischen Thioethern vom Diphenyltyp gefunden, und dies ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung, wobei das Verfahren dadurch gekennzeichnet ist, daß in einem wässrigen Milieu ein Diazoniumsalz einer aromatischen Verbindung vom Diphenyltyp und eine Schwefelverbindung vom Disulfidtyp in Gegenwart einer wirksamen Menge eines Kupplungskatalysators zur Reaktion gebracht werden.

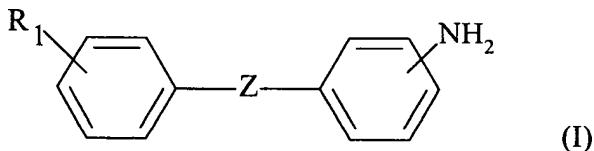
[0008] Unter Thioethern vom Diphenyltyp wird eine Kette aus zwei untereinander verbundenen Phenylgruppen verstanden, bei der mindestens einer der Benzolkerne eine Thioetherfunktion trägt.

[0009] Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht in der Herstellung des Thioethers nach einem Verfahrens, welches die Herstellung des Diazoniumsalzes ausgehend von dem entsprechenden aromatischen Amin mit der anschließenden Durchführung der Reaktion mit der Schwefelverbindung ohne vorherige Abtrennung verbindet.

[0010] Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren kann von einem aromatischen Amin vom Diphenyltyp ausgegangen werden, welches in einem ersten Schritt in ein Diazoniumsalz umgewandelt wird.

[0011] Unter aromatischem Amin vom Diphenyltyp wird eine Verkettung zweier miteinander verbundenen Phenylgruppen verstanden, bei der mindestens ein Benzolkern eine Aminfunktion trägt.

[0012] Das aromatische Ausgangsamin kann durch die allgemeine Formel (I) dargestellt werden:



wobei in dieser Formel (I):

- R₁ ein Wasserstoffatom oder einen Substituenten R darstellt
- Z darstellt:
 - eine Valenzbindung
 - eine Alkylen- oder Alkylidengruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, bevorzugt eine Methyl- oder Isopropylidengruppe,
 - eine Gruppe B, die ein Atom oder eine der folgenden Gruppen darstellen kann:

-O-, -CO-, -COO-, -OOC-, -OCOO-

-S-, -SO-, -SO₂-

-N-, -CO-N-, -N-CO-
 | | |
 R₂ R₂ R₂

wobei in diesen Formeln R₂ ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder Phenyl darstellt.

[0013] In der Formel (I) können einer oder beide Benzolringe substituiert sein, was bedeutet, daß im Ausgangssubstrat vom Diphenyltyp mindestens einer der 5 Wasserstoffatome des aromatischen Rings durch ein anderes Atom als Wasserstoff ersetzt sein kann. Es kann sich insbesondere um ein Halogen-, ein Kohlenstoff-, ein Sauerstoff- oder ein Stickstoffatom handeln.

[0014] Die Gruppe R₁ stellt ein Wasserstoffatom oder irgendeine andere Gruppe R dar.

[0015] Die Gruppe R kann jedweder Art sein, sofern sie die Diazotierungsreaktion nicht behindert.

[0016] Beispiele für Substituenten werden unten gegeben, jedoch hat diese Liste keinen einschränkenden Charakter. Es können insbesondere genannt werden:

- eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit vorzugsweise 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und mehr bevorzugt 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,
- eine lineare oder verzweigte Alkenylgruppe mit vorzugsweise 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und mehr bevorzugt 2 bis 4 Kohlenstoffatomen,
- eine lineare oder verzweigte Halogenalkylgruppe mit vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 Halogenatomen,
- eine Cycloalkylgruppe mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise eine Cyclohexylgruppe,
- eine Phenylgruppe
- eine Hydroxylgruppe,
- eine NO₂-Gruppe,
- eine R₃-O-Alkoxygruppe oder R₃-S-Thioethergruppe, in welcher R₃ eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder eine Phenylgruppe darstellt,
- eine -N-(R₂)₂-Gruppe, in welcher die Gruppen R₂, identisch oder verschieden, ein Wasserstoffatom, eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder eine Phenylgruppe darstellt,
- eine -NH-CO-R₂-Gruppe, in welcher die Gruppe R₂ die oben genannte Bedeutung hat,
- eine Carboxygruppe oder ein Derivat R₂-O-CO-, in welcher die Gruppe R₂ die oben genannte Bedeutung hat,
- eine Acyloxy- oder Aroyloxygruppe R₃-CO-O-, in welcher die Gruppe R₃ die oben genannte Bedeutung hat,
- eine Gruppe B(OR₃)₂, in welcher die Gruppe R₃ die oben genannte Bedeutung hat,
- ein Halogenatom, vorzugsweise ein Fluoratom,
- eine Gruppe CF₃,
- wobei zwei Gruppen R verbunden sein können und gemeinsam eine Alkylendioxygruppe mit 1 bis 4 Atomen in der Alkylengruppe bilden können, vorzugsweise eine Methylendioxy- oder Ethylendioxygruppe.

[0017] Als bevorzugte Gruppe R können ein Halogenatom, vorzugsweise ein Fluor-, Chlor- oder Bromatom, oder eine Halogenalkylgruppe, vorzugsweise eine Perfluoralkylgruppe, eine Hydroxylgruppe, eine Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 6, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine Aminogruppe oder eine durch ein oder zwei Alkylgruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituierte Amingruppe genannt werden.

[0018] Die bevorzugt verwendeten Verbindungen sind solche, die der Formel (I) entsprechen, in welcher R₁ ein Fluor- oder Chloratom und Z ein Sauerstoffatom darstellt.

[0019] Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird in einem ersten Schritt mit der Herstellung des Diazoniumsalzes aus dem aromatischen Amin vom Diphenyltyp, welches bevorzugt der Formel (I) entspricht, be-

gonnen.

[0020] Dazu wird zur Umwandlung der Aminogruppe in eine Diazogruppe das Ausgangssubstrat mit einer Säure zur Reaktion gebracht. Auch wenn eine Säure wie Schwefelsäure verwendet werden kann, wird vorzugsweise eine Säure vom Wasserstoffsäuretyp verwendet, um die Amingruppe in Form eines Halohydrates zu versalzen.

[0021] So wird vorzugsweise das Ausgangssubstrat, das vorzugsweise der Formel (I) entspricht, mit Chlorwasserstoff- oder Bromwasserstoffsäure zur Reaktion gebracht.

[0022] Die eingesetzte Säuremenge ist derart, daß das Molverhältnis zwischen der Anzahl der H-Ionen und der Anzahl der Mol an Ausgangsverbindung zwischen 2,0 und 2,5, vorzugsweise zwischen 2,0 und 2,2, variiert.

[0023] In einem folgenden Schritt wird das Diazoniumsalz durch Reaktion des aromatischen Amins vom Diphenyltyp in Form eines Halohydrats mit einem Diazotierungsmittel, welches jede beliebige NO^+ -Quelle sein kann, zur Reaktion gebracht.

[0024] So kann ausgegangen werden von Stickstoffdioxid NO_2 , Distickstofftrioxid N_2O_3 , Distickstofftetroxid N_2O_4 oder Stickstoffoxid NO zusammen mit einem Oxidationsmittel, wie zum Beispiel Salpetriger Säure, Stickstoffdioxid oder Sauerstoff. Wenn das Reagenz unter Reaktionsbedingungen ein Gas ist, läßt man es durch das Milieu strömen.

[0025] Es kann ebenso Salpetersäure, ein Nitrosyl- oder Nitrososulfat oder ein Salpetriges Salz eingesetzt werden, vorzugsweise ein Alkalimetallsalz und noch mehr bevorzugt ein Natriumsalz.

[0026] Es ist ebenfalls möglich Alkylnitrite einzusetzen und insbesondere solche, die der Formel (II) entsprechen:



wobei in dieser Formel (II) R_a eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen darstellt.

[0027] Vorzugsweise wird Natriumnitrit ausgewählt.

[0028] Die Menge an eingesetztem Diazotierungsmittel kann in einem weiten Bereich variieren. Wenn sie durch das Molverhältnis aromatisches Amin/Diazotierungsreagenz definiert als NO^+ berechnet wird, ist sie mindestens gleich der stöchiometrischen Menge, aber vorzugsweise wird das Mittel in einem Überschuß bis zu 120 % der stöchiometrischen Menge, vorzugsweise zwischen 100 % und 120 % eingesetzt.

[0029] Was die Konzentration des aromatischen Aminsubstrats im Reaktionsmilieu angeht, so liegt diese vorzugsweise zwischen 0,5 und 2,5 mol/l, besonders bevorzugt bei etwa 1 mol/l.

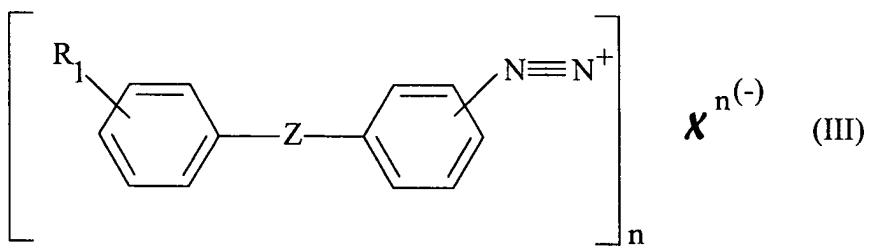
[0030] Die Herstellung des Halogenhydrats des Amins geschieht durch einfaches Mischen des Ausgangsamins mit der Säure.

[0031] Die Reaktion wird vorzugsweise bei einer Temperatur zwischen 50°C und 100°C ausgeführt.

[0032] Anschließend wird das Diazotierungsmittel zugegeben, vorzugsweise portionsweise oder kontinuierlich.

[0033] Die Diazotierungsreaktion wird im allgemeinen bei niedriger Temperatur ausgeführt; diese liegt vorzugsweise zwischen -10°C und 20°C, bevorzugt zwischen 0°C und 10°C.

[0034] Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird das erhaltene Diazoniumsalz, welches vorzugsweise der Formel (III) entspricht, mit der Schwefelverbindung zur Reaktion gebracht:



wobei in dieser Formel (III):

- X ein Halogenatom, vorzugsweise ein Chlor- oder Bromatom, eine Gruppe HSO_4^- oder eine Gruppe SO_4^{2-} darstellt,
- R_1 und Z die vorher angegebenen Bedeutungen haben,
- n gleich 1 oder 2 ist.

[0035] Die zur Reaktion gebrachte Schwefelverbindung entspricht vorzugsweise der folgenden Formel (IV):



wobei in dieser Formel (IV):

- R_4 und R_5 , identisch oder verschieden, eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen darstellen, die eine gesättigte oder ungesättigte, lineare oder verzweigte acyclische aliphatische Gruppe, eine monocyclische oder polycyclische, gesättigte, ungesättigte oder aromatische carbocyclische oder heterocyclische Gruppe, eine gesättigte oder ungesättigte, lineare oder verzweigte aliphatische Gruppe, die einen ringförmigen Substituenten trägt, sein kann.

[0036] Die Schwefelverbindung, welche im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt wird, entspricht der Formel (IV), in welcher R_4 und R_5 verschiedene Bedeutungen haben können. Im folgenden werden verschiedene Beispiele gegeben, wobei diese jedoch keineswegs beschränkend sind.

[0037] In den Verbindungen mit der Formel (IV) stellen R_4 und R_5 vorzugsweise eine gesättigte oder ungesättigte, lineare oder verzweigte acyclische aliphatische Gruppe mit vorzugsweise 1 bis 24 Kohlenstoffatomen dar, die gesättigt ist oder eine oder mehrere ungesättigte Bindungen in der Kette, im allgemeinen 1 bis 3 ungesättigte Bindungen enthält, die einfache Doppelbindungen oder konjugierte Bindungen oder Dreifachbindungen sein können.

[0038] R_4 und R_5 stellen insbesondere eine lineare oder verzweigte Alkyl-, Alkenyl- oder Alkadienylgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen dar.

[0039] R_4 und R_5 stellen eine lineare oder verzweigte Halogenalkylgruppe mit vorzugsweise 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, und 3 bis 25 Halogenatomen dar.

[0040] Die Kohlenwasserstoffkette kann gegebenenfalls:

- durch ein Atom oder eine funktionelle Gruppe unterbrochen sein und es können die vorgenannten Gruppen B genannt werden,
 - und/oder einen der folgenden Substituenten tragen:
- OH, -COR₃, -COOR₂, -CHO, -CN, -NO₂, -X, -CF₃

wobei in diesen Formeln die Gruppen R_2 , identisch oder verschieden, und die Gruppe R_3 die vorher angegebenen Bedeutungen haben.

[0041] Die Gruppen R_4 und R_5 können eine Halogenalkylgruppe, vorzugsweise eine Perhalogenalkyl- oder eine Halogenalkenylgruppe, darstellen.

[0042] In der Formel (IV) kann die gesättigte oder ungesättigte, lineare oder verzweigte acyclische aliphatische Gruppe gegebenenfalls einen ringförmigen Substituenten tragen. Unter Ring wird ein gesättigter, ungesättiger oder aromatischer carbocyclischer oder heterocyclischer Ring verstanden.

[0043] Die acyclische aliphatische Gruppe kann durch eine Valenzbindung oder durch eine der vorgenannten Gruppen B mit dem Ring verbunden sein.

[0044] Als Beispiel für ringförmige Substituenten können cycloaliphatische, aromatische oder heterocyclische Substituenten in Betracht gezogen werden, insbesondere cycloaliphatische mit 6 Kohlenstoffatomen im Ring oder benzolische, wobei diese ringförmigen Substituenten selbst gegebenenfalls einen oder mehrere Substituenten tragen können.

[0045] Als Beispiel für derartige Gruppen können unter anderem Benzylgruppen erwähnt werden.

[0046] In der allgemeinen Formel (IV) können R_4 und R_5 eine monocyclische carbocyclische Gruppe darstellen. Die Anzahl der Kohlenstoffatome im Ring kann zwischen 3 und 8 Kohlenstoffatomen variieren, beträgt aber vorzugsweise 5 oder 6 Kohlenstoffatome.

[0047] Der Kohlenstoffring kann gesättigt sein oder 1 oder 2 ungesättigte Bindungen im Ring enthalten, vorzugsweise 1 bis 2 Doppelbindungen.

[0048] Als bevorzugtes Beispiel für die Gruppen R_4 und R_5 können Cyclohexyl- und Cyclohexenyl-Gruppen genannt werden.

[0049] Wenn R_4 und R_5 eine gesättigte oder ungesättigte monocyclische carbocyclische Gruppe darstellen, können ein oder mehrere der Kohlenstoffatome des Rings durch ein Heteroatom, vorzugsweise durch Sauerstoff, Stickstoff oder Schwefel, oder durch eine funktionelle Gruppe ersetzt werden, vorzugsweise Carbonyl oder Ester, was so zu einer monocyclischen heterocyclischen Verbindung führt. Die Anzahl der Atome im Ring kann zwischen 3 und 8 Atomen variieren, beträgt aber vorzugsweise gleich 5 oder 6 Atomen.

[0050] Die Gruppen R_4 und R_5 können ebenfalls carbocyclisch und polycyclisch, vorzugsweise bicyclisch sein, was bedeutet, daß mindestens zwei Ringe zwei Kohlenstoffatome gemeinsam haben. Bei polycyclischen Gruppen kann die Anzahl der Kohlenstoffatome in jedem Ring zwischen 3 und 6 variieren, wobei die Gesamtanzahl der Kohlenstoffatome vorzugsweise gleich 7 ist.

[0051] Die Gruppen R_4 und R_5 können ebenfalls heterocyclisch und polycyclisch, vorzugsweise bicyclisch sein, was bedeutet, daß mindestens zwei Ringe zwei Atome gemeinsam haben. In diesem Fall variiert die Anzahl der Atome in jedem Ring zwischen 3 und 6 und ist mehr bevorzugt gleich 5 oder 6.

[0052] Die Gruppen R_4 und R_5 können vorzugsweise eine carbocyclische aromatische und insbesondere benzolische Gruppe oder eine Kette aus 2 oder 3 Benzolkernen darstellen, welche durch Atome oder Gruppen B, wie oben definiert, getrennt sind.

[0053] Als Beispiel für der Formel (IV) entsprechende Gruppen R_4 und R_5 können insbesondere Phenylgruppen erwähnt werden.

[0054] Die Gruppen R_4 und R_5 können ebenfalls eine polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffgruppe darstellen, wobei die Ringe untereinander orthokondensierte oder ortho- und perikondensierte Systeme bilden. Insbesondere kann die Naphthylgruppe genannt werden.

[0055] In der allgemeinen Formel (IV) können die Gruppen R_4 und R_5 ebenfalls eine aromatische heterocyclische Gruppe mit insbesondere 5 oder 6 Atomen im Ring darstellen, darunter 1 oder 2 Heteroatome wie Stickstoff-, Sauerstoff- oder Schwefelatome.

[0056] Als Beispiel für heterocyclische Gruppen können Tetrahydrofuryl-, Tetrahydrothienyl-, Pyrrolidinyl-, Furyl-, Thienyl-, Pyrrolyl- und Pyridylgruppen genannt werden.

[0057] R_4 und R_5 können ebenfalls eine aromatische heterocyclische polycyclische Gruppe darstellen, wobei diese definiert ist entweder als eine Gruppe bestehend aus gegebenenfalls mindestens 2 aromatischen Heterocyclen mit mindestens einem Heteroatom in jedem Ring und untereinander ortho- oder ortho- und perikondensierte Systeme bildend oder als eine Gruppe bestehend aus gegebenenfalls mindestens einem aromatischen Kohlenwasserstoffring und gegebenenfalls mindestens einem aromatischen Heterocyclus und untereinander ortho- oder ortho- und perikondensierte Systeme bildend.

[0058] Im folgenden werden zur Verdeutlichung Beispiele für polycyclische aromatische Gruppen genannt: die Gruppen Isochinolyl, Chinolyl, Naphthyridinyl, Benzofuranyl, Indolyl.

[0059] Es ist hervorzuheben, daß, wenn die Gruppen R₄ und R₅ irgendeinen Ring enthalten, dieser Ring einen Substituenten tragen kann. Die Art dieses Substituenten ist beliebig, sofern er nicht auf der Stufe des gewünschten Produktes stört. Die Substituenten sind von der gleichen Art wie R.

[0060] Als bevorzugte Beispiele für die Gruppen R₄ und R₅ können lineare oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, 2-Carboxyethyl-, Cyclohexyl-, Phenyl-, Benzyl-, Benzoyl- oder Pyridyl genannt werden.

[0061] Das Verfahren wird leicht mit einer Vielzahl von Schwefelverbindungen ausgeführt.

[0062] Es werden nun bevorzugte Beispiel für Schwefelverbindungen vom Disulfidtyp gegeben; insbesondere können erwähnt werden:

- Dimethyldisulfid
- Diethyldisulfid
- Di-n-propyldisulfid
- Diisopropyldisulfid
- Di-n-butyldisulfid
- Diisobutyldisulfid
- Di-sek.-butyldisulfid
- Di-tert.-butyldisulfid
- Diisoamyldisulfid
- Di-n-hexyldisulfid
- Di-tert.-heptyldisulfid
- Di-n-undecyldisulfid
- Distearyldisulfid
- Diallyldisulfid
- Dicyclohexyldisulfid
- Diphenyldisulfid
- Dibenzyldisulfid
- Dibenzoyldisulfid
- Dithiopyridin
- Dithioglykolsäure.

[0063] Unter den vorgenannten Verbindungen werden beim erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt die Dialkyldisulfide mit vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil verwendet.

[0064] Die Menge an Schwefelverbindung ist derart, daß das Verhältnis zwischen der Anzahl der Mole an Schwefelverbindung und der Anzahl der Mole an Diazoniumsalz zwischen 1 und 1,5 variiert.

[0065] Die Kupplungsreaktion wird in wäßrigem Milieu ausgeführt. Die anwesende Wassermenge im Reaktionsmilieu entspricht im allgemeinen 100 bis 500 Gew.-% des aromatischen Amins.

[0066] Eine Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht in der Zugabe eines organischen Lösungsmittels, das so gewählt wird, daß es unter Reaktionsbedingungen inert ist.

[0067] Als Beispiele für organische Lösungsmittel können gesättigte aliphatische Monocarbonsäuren und insbesondere Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Isobuttersäure, Pentansäure oder 2-Methylbuttersäure genannt werden.

[0068] Unter den gesättigten aliphatischen Monocarbonsäuren wird bevorzugt Essigsäure gewählt.

[0069] Es kann auch die Verwendung eines Lösungsmittels wie Aceton oder Dimethylformamid in Betracht gezogen werden.

[0070] Die eingesetzte Menge an organischem Lösungsmittel, berechnet in bezug auf das Gewicht des Ausgangsamins, variiert vorzugsweise zwischen 100 und 1.000 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 200 und 500 Gew.-%.

[0071] Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird die Reaktion des Diazoniumsalzes, das vorzugsweise der Formel (III) entspricht, mit der Schwefelverbindung, die vorzugsweise der Formel (IV) entspricht, ausge-

führt, wobei die Reaktion in Gegenwart eines Kupplungskatalysators ausgeführt wird.

[0072] Der Kupplungskatalysator ist ein Katalysator, der mindestens ein metallisches Element, ausgewählt aus der vierten und fünften Periode der Gruppen IIIA, IVA, VA, VIA, VIIA, VIII, IB und IIB des Periodensystems der Elemente, enthält.

[0073] Vorzugsweise können die folgenden metallischen Elemente genannt werden: Kupfer, Eisen, Cobalt, Nickel, Palladium und Platin.

[0074] Die Definition der Elemente bezieht sich im folgenden auf das Periodensystem der Elemente, veröffentlicht im Bulletin de la Société Chimique de France, Nr. 1 (1966).

[0075] So können die metallischen Elemente auch in Form des Metalls Null oder einer anorganischen Verbindung, wie einem Oxid oder einem Hydroxid, eingesetzt werden. Es können anorganische Salze eingesetzt werden, vorzugsweise ein Nitrat, Sulfat, Oxysulfat, Halogenid, Oxyhalogenid, Silikat oder Carbonat, oder organische Verbindungen, vorzugsweise ein Cyanid, Oxalat, Acetylacetonat, Alkoholat und besonders bevorzugt Methyлат oder Ethylат, ein Carboxylat und noch mehr bevorzugt Acetat. Es können auch Komplexe eingesetzt werden, insbesondere Chlorid- oder Cyanidkomplexe dieser Metalle und/oder Alkalimetalle, vorzugsweise Natrium, Kalium oder Ammonium.

[0076] Als Beispiele für Palladiumkatalysatoren können insbesondere Palladium(II)-chlorid, Palladium(II)-nitrathydrat, Palladium(II)-sulfatdihydrat, Palladium(II)-acetat, Ammoniumtetrachloropalladat(II), Kaliumhexachloropalladat(IV) und Palladium(II)-tetrakis-(triphenylphosphin) genannt werden.

[0077] Als Platinkatalysatoren können unter anderem Platin(II)-chlorid, Ammoniumtetrachloroplatinat(II), Ammoniumhexachloroplatinat(IV), Natriumtetrachloroplatinat(IV)monohydrat, Natriumhexachloroplatinat(IV)hexahydrat, Kaliumhexachloroplatinat(IV), Chloroplatinsäurehexahydrat aufgeführt werden.

[0078] Als Nickel- oder Cobaltkatalysator können insbesondere Nickel(II)chlorid und -bromid und Cobalt(II)chlorid und -bromid genannt werden.

[0079] Der zur Verwendung beim erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt gewählte Katalysator basiert auf Kupfer.

[0080] Als Beispiele für zur Verwendung geeignete Katalysatoren können Kupfermetall oder organischen oder anorganische Verbindungen von Kupfer(I) und Kupfer(II) genannt werden.

[0081] Bevorzugt sind Katalysatoren basierend auf Kupfer (0) und (I).

[0082] Als nicht einschränkende Beispiele können als Kupferverbindungen Kupfer(I)bromid, Kupfer(II)bromid, Kupferiodid, Kupfer(I)chlorid, Kupfer(II)chlorid, basisches Kupfer(II)carbonat, Kupfer(I)nitrat, Kupfer(II)nitrat, Kupfer(I)sulfat, Kupfer(II)sulfat, Kupfer(I)sulfit, Kupfer(I)oxid, Kupfer(I)acetat, Kupfer(II)acetat, Kupfer(II)-trifluormethylsulfonat, Kupfer(II)hydroxid, Kupfer(I)methylat, Kupfer(II)methylat, Chlorokupfer(II)methylat mit der Formel ClCuOCH_3 genannt werden.

[0083] Die Menge an eingesetztem Katalysator, berechnet in bezug auf das Gewicht des Diazoniumsalzes, variiert im allgemeinen zwischen 0,1 Mol-% und 20 Mol-%, vorzugsweise zwischen 1 und 10 Mol-%.

[0084] Die Kupplungsreaktion zwischen dem vorzugsweise der Formel (III) entsprechendem Diazoniumsalz und der Schwefelverbindung wird vorzugsweise bei einer Temperatur zwischen 0°C und 120°C, besonders bevorzugt zwischen 80°C und 100°C, ausgeführt.

[0085] Im allgemeinen wird unter Atmosphärendruck gearbeitet, aber auch geringere oder höhere Drücke können geeignet sein. Es wird unter dem Eigendampfdruck gearbeitet, wenn die Reaktionstemperatur oberhalb des Siedepunkts der Reagenzien und/oder des Produkts liegt.

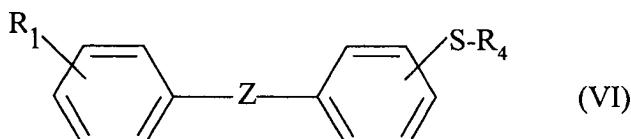
[0086] Nach einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das erfindungsgemäße Verfahren unter einer Schutzgasatmosphäre aus inerten Gasen ausgeführt. Es kann eine Edelgasatmosphäre errichtet werden, vorzugsweise Argon, aber wirtschaftlicher ist der Einsatz von Stickstoff.

[0087] Die Reaktion wird fortgeführt bis zur vollständigen Umwandlung des Diazoniumsalzes, wobei der Reaktionsfortschritt mittels klassischer Analysemethoden wie der Gasphasenchromatographie oder der Hochleistungsflüssigkeitschromatographie verfolgt werden kann.

[0088] Die Dauer der Reaktion ist im allgemeinen kurz und beträgt zwischen etwa 30 Minuten bis zu 2 Stunden.

[0089] Praktisch werden die beiden Reagenzien in beliebiger Reihenfolge zusammengebracht. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform, wird vorzugsweise die Schwefelverbindung zum Diazoniumsalz gegeben und anschließend der Katalysator.

[0090] So erhält man am Ende der Reaktion zwei Phasen, eine wässrige, welche alle gebildeten Salze enthält, und eine organische Phase, die zusätzlich zu möglichen überschüssigen Reagenzien die erwartete Verbindung enthält, welche vorzugsweise der Formel (VI) entspricht:



wobei in dieser Formel (VI) R₁, R₄ und Z die vorher genannten Bedeutungen haben.

[0091] Das gewünschte Produkt wird aus der organischen Phase mittels herkömmlich verwendeter Methoden isoliert. Beispielsweise kann ein organisches Lösungsmittel zugegeben werden, zum Beispiel Isopropylether, oder ein Alkan wie Methylcyclohexan, um alle organischen Verbindungen zu extrahieren. Anschließend kann die Verbindung aus dieser organischen Phase mittels üblicher Methoden zur Trennung, wie insbesondere der Destillation oder der Kristallisation in einem geeigneten Lösungsmittel, vorzugsweise einem Alkohol und insbesondere bevorzugt aus Methanol oder Isopropanol abgetrennt werden.

[0092] Im folgenden werden einige Ausführungsbeispiel der Erfindung zur Erläuterung und ohne einschränkenden Charakter gegeben.

[0093] In den Beispielen bedeuten die folgenden Abkürzungen:

$$TT = \frac{\text{Anzahl der Mol umgewandelter 4 - Chlor - 4'-aminodiphenylether}}{\text{Anzahl der Mol eingesetzter 4 - Chlor - 4'-aminodiphenylether}} \%$$

$$RR = \frac{\text{Anzahl der Mol gebildeter 4 - Chlor - 4'-thiomethyldiphenylether}}{\text{Anzahl der Mol eingesetzter 4 - Chlor - 4'-aminodiphenylether}} \%$$

Beispiel 1

[0094] In einen doppelwandigen 50-ml-Reaktor werden 2,20 g (10 mmol) 4-Chlor-4'-aminodiphenylether, 8 ml Wasser und unter Rühren 2,33 g (23 mmol) 36%ige Salzsäure geladen.

[0095] Es wird auf 90°C erhitzt, und die Mischung wird homogen.

[0096] Diese Temperatur wird 45 Minuten beibehalten, anschließend wird auf 10°C abgekühlt.

[0097] Es werden innerhalb von zwei Stunden mittels einer Spritzenpumpe 0,69 g (10 mmol) einer 30%igen wässrigen Natriumnitrit-Lösung zugetropft.

[0098] In einem 100-ml-Reaktor wird das Diazoniumsalz bei 50°C tropfenweise zu einer Mischung aus 0,82 g Dimethyldisulfid und 5 ml Wasser und 31 mg metallischem Kupfer zugegeben.

[0099] Es werden 15 ml Isopropylether zugegeben.

[0100] Der Reaktor wird geleert und die organische Phase mit 100 ml Wasser, 100 ml einer 10%igen Natriumhydrogensulfat-Lösung in Wasser und wieder mit 100 ml Wasser gewaschen.

[0101] Die organische Phase wird bei einem verminderten Druck von 2 mbar bei 50°C 1 Stunde lang eingeengt.

[0102] Es werden 1,38 g 4-Chlor-4'-thiomethylphenylether erhalten, was einer Umwandlungsrate von 100 % und einer Ausbeute RR von 55 % entspricht.

[0103] Das erhaltene Produkt wird durch Kristallisation in Methanol gereinigt.

Beispiele 2 bis 14

[0104] Das vorhergehende Beispiel wird wiederholt, aber die Art des Katalysators wird verändert.

[0105] Die Menge an gebildetem Produkt wird durch Analyse mittels Gasphasenchromatographie bestimmt.

[0106] Die Ergebnisse sind in Tabelle (I) aufgeführt.

Tabelle (I)

Beispiel Nr.	Art des Katalysators	Ausbeute
2	CuBr ₂	63,0 %
3	CuSO ₄	62,7 %
4	CuCl ₂ ·H ₂ O	61,2 %
5	CuBr	48,9 %
6	Cu ₂ O	37,3 %
7	Pd(AcO) ₂	26,6 %
8	Pd(PPh ₃) ₄	25,5 %
9	NiBr ₂	24,6 %
10	PdCl ₂	24,4 %
11	CoCl ₂ ·6H ₂ O	20,2 %
12	Pd/C	18,9 %
13	MnCl ₂	14,4 %
14	AgNO ₃	10,9 %

Beispiel 15

[0107] In einen 2-1-Dreihalskolben, ausgestattet mit einem Thermometer, einem Tropftrichter und einem Kühlrohr, auf dem sich eine Argonreserve befindet (Ballon), werden unter einer inerten Atmosphäre und unter starkem magnetischem Rühren 165 g Cl-Ph-O-Ph-NH₂ (0,75 mol) geladen. Anschließend werden 300 ml Essigsäure zugegeben.

[0108] Das Ganze wird auf 80°C erhitzt, und dann werden langsam 82,5 g einer wäßrigen Lösung konzentrierter (37 %) Salzsäure zugegeben.

[0109] Das Reaktionsmilieu wird etwa 45 Minuten bei 80°C gerührt.

[0110] Man lässt die Temperatur unter Rühren auf 65°C absinken.

[0111] Dann werden in das Reaktionsmilieu 2,13 g CuCl₂ gefolgt von 132 ml Me₂S₂ gegeben.

[0112] Anschließend wird durch einen Tropftrichter eine wäßrige Lösung aus NaNO₂ (Lösung aus 54 g in 120 ml Wasser) zugegeben.

[0113] Wenn die Gasentwicklung beendet ist, wird die Temperatur auf Umgebungstemperatur zurückgebracht und das Reaktionsmilieu mit 360 ml Wasser verdünnt. Es entstehen zwei Phasen.

[0114] Es werden 500 ml Methylcyclohexan zugegeben und die beiden Phasen getrennt.

[0115] Die wäßrige Phase wird erneut mit Methylcyclohexan (500 ml) extrahiert.

[0116] Nach dem Abdampfen des Methylcyclohexans werden 242 g eines braunen Öls erhalten. Das Rohprodukt wird anschließend umkristallisiert, um 124 g weißrosafarbener Kristalle zu ergeben (Ausbeute 66 %, Reinheit 97,2 %, bestimmt mittels Gasphasenchromatographie und Smp. = 56,0°C).

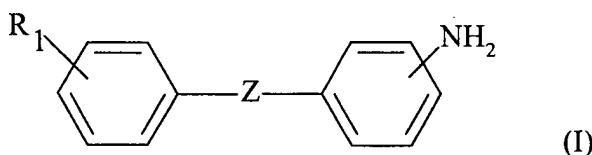
[0117] Es kann eine zweite Umkristallisation ausgeführt werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines aromatischen Thioesters vom Diphenyltyp, dadurch gekennzeichnet, daß man in wäßrigem Milieu ein Diazoniumsalz einer aromatischen Verbindung vom Diphenyltyp und eine Schwefelverbindung vom Disulfidtyp in Gegenwart einer wirksamen Menge eines Kupplungskatalysators reagieren läßt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Verfahren darin besteht, das Diazoniumsalz ausgehend von dem entsprechenden aromatischen Amin herzustellen, dann ohne Trennung die Reaktion mit der Schwefelverbindung durchzuführen.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das aromatische Ausgangsamin der allgemeinen Formel (I) entspricht



wobei in der Formel (I)

R₁ ein Wasserstoffatom oder einen Substituenten R darstellt, ausgewählt aus:

- einer linearen oder verzweigten Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,
- einer linearen oder verzweigten Alkenylgruppe mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen,
- einer linearen oder verzweigten Halogenalkylgruppe mit vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 Halogenatomen,
- einer Cycloalkylgruppe mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen,
- einer Phenylgruppe,
- einer Hydroxylgruppe,
- einer NO₂-Gruppe,
- einer R₃-O-Alkoxygruppe oder einer R₃-S-Thioethergruppe, in der R₃ eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder eine Phenylgruppe darstellt,
- einer -N-(R₂)₂-Gruppe, in der die Gruppen R₂, identisch oder verschieden, Wasserstoff, eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder eine Phenylgruppe darstellen,
- einer -NH-CO-R₂-Gruppe, in der die Gruppe R₂ die zuvor angegebene Bedeutung hat,
- einer Carboxygruppe oder einem Derivat R₂-O-CO-, wobei die Gruppe R₂ die zuvor angegebene Bedeutung hat,
- einer Acyloxy- oder Aryloxy-Gruppe R₃CO-O-, in der die Gruppe R₃ die zuvor angegebene Bedeutung hat,
- einer Gruppe B(OR₃)₂, in der die Gruppe R₃ die zuvor angegebene Bedeutung hat,
- einem Halogenatom,
- einer CF₃-Gruppe,
- wobei zwei Gruppen R verbunden sein können und gemeinsam eine Alkylendioxygruppe mit 1 bis 4 Atomen in der Alkylengruppe bilden können,

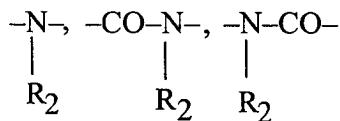
Z darstellt:

- eine Valenzbindung

- eine Alkylen- oder Alkylidengruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen
- eine Gruppe B, die ein Atom oder eine der folgenden Gruppen darstellen kann,

–O–, –CO–, –COO–, –OOC–, –OCOO–

–S–, –SO–, –SO₂–



wobei in diesen Formeln R₂ ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder Phenyl darstellt.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das aromatische Ausgangsamin der allgemeinen Formel (I) entspricht, in der:

R₁ ein Wasserstoffatom oder einen Substituenten R darstellt, ausgewählt aus:

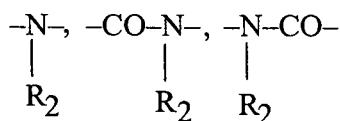
- einer linearen oder verzweigten Alkylgruppe mit vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,
- einer linearen oder verzweigten Alkenylgruppe mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen,
- einer Cyclohexylgruppe,
- einer R₃-O-Alkoxygruppe oder einer R₃-S-Thioethergruppe, in der R₃ eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder eine Phenylgruppe darstellt,
- einer -N-(R₂)₂-Gruppe, in der die Gruppen R₂, identisch oder verschieden, ein Wasserstoffatom, eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder eine Phenylgruppe darstellen,
- einer -NH-CO-R₂-Gruppe, in der die Gruppe R₂ die zuvor angegebene Bedeutung hat,
- einer Carboxygruppe oder einem Derivat R₂-O-CO-, wobei die Gruppe R₂ die zuvor angegebene Bedeutung hat,
- einer Acyloxy- oder Aryloxygruppe R₃CO-O-, in der die Gruppe R₃ die zuvor angegebene Bedeutung hat,
- einer Gruppe B(OR₃)₂, in der die Gruppe R₃ die zuvor angegebene Bedeutung hat,
- einem Fluoratom,
- wobei zwei Gruppen R verbunden sein können und gemeinsam eine Methylendioxy- oder Ethylendioxygruppe bilden können,

Z darstellt:

- eine Valenzbindung,
- eine Methylen- oder Isopropylidengruppe,
- eine Gruppe B, die ein Atom oder eine der folgenden Gruppen darstellen kann:

–O–, –CO–, –COO–, –OOC–, –OCOO–

–S–, –SO–, –SO₂–



wobei in diesen Formeln R₂ ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder Phenyl darstellt.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das aromatische Ausgangsamin der allgemeinen Formel (I) entspricht, in der die Gruppe R ein Fluor-, Chlor- oder Bromatom oder eine Perfluoralkylgruppe; eine Hydroxylgruppe; eine Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen; eine Aminogruppe oder eine mit einer oder zwei Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituierte Aminogruppe darstellt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das aromatische Ausgangsamin der allgemeinen Formel (I) entspricht, in der R₁ ein Fluor- oder Chloratom darstellt und Z ein Sauerstoffatom darstellt.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man das Halohydrat des aromatischen Amins vom Diphenyltyp, welches vorzugsweise der Formel (I) entspricht, herstellt, indem man letzteres mit einer Wasserstoffsäure, vorzugsweise Chlorwasserstoff- oder Bromwasserstoffsäure, reagieren läßt.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die eingesetzte Säuremenge derart ist, daß das Molverhältnis zwischen der Anzahl der H⁺-Ionen und der Anzahl der Mol an Ausgangsverbindung zwischen 2,0 und 2,5, vorzugsweise zwischen 2,0 und 2,2, variiert

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 und 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion zwischen dem aromatischen Amin und der Wasserstoffsäure bei einer Temperatur zwischen 50°C und 100°C durchgeführt wird.

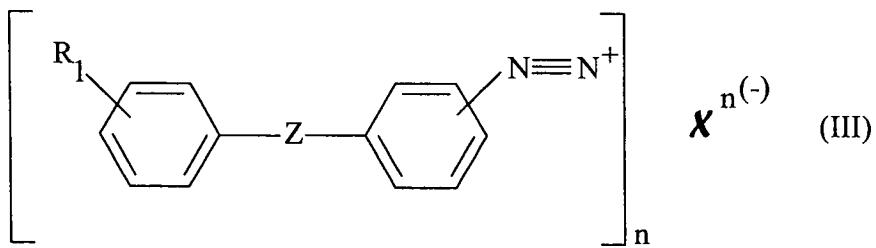
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man das Diazoniumsalz durch Reaktion des aromatischen Amins vom Diphenyltyp in Form des Halohydrats mit einem Diazotierungsreagenz, welches jede beliebige NO⁺-Quelle sein kann, durchführt.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Diazotierungsreagenz jede beliebige NO⁺-Quelle ist, vorzugsweise Stickstoffoxid NO, zusammen mit einem Oxidationsmittel; Stickstoffdioxid NO₂; Distickstofftrioxid N₂O₃; Distickstofftetroxid N₂O₄; Salpetrige Säure; Nitrosylsulfat oder ein Salpetriges Salz, vorzugsweise ein Alkalimetallsalz, vorzugsweise ein Natriumsalz, oder ein Alkylnitrit.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die eingesetzte Diazotierungsreagenzmenge, berechnet als Molverhältnis aromatisches Amin/Diazotierungsreagenz in Form von NO⁺, zwischen 100 % und 120 % liegt.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur der Diazotierungsreaktion zwischen -10°C und 20°C, vorzugsweise zwischen 0 und 10°C, liegt.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß das erhaltene Diazoniumsalz vorzugsweise der Formel (III) entspricht:



wobei in der Formel (III):

- X ein Halogenatom X, vorzugsweise ein Chlor- oder Bromatom, eine Gruppe HSO₄⁻ oder eine Gruppe SO₄²⁻ darstellt,
- R₁ und Z die zuvor in einem der Ansprüche 3 bis 6 angegebene Bedeutung haben,
- n gleich 1 oder 2 ist.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die zur Reaktion gebrachte Schwefelverbindung der folgenden Formel (IV) entspricht:



wobei in der Formel (IV):

- R₄ und R₅, identisch oder verschieden, eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, die eine gesättigte oder ungesättigte, lineare oder verzweigte acyclische aliphatische Gruppe sein kann; eine monocyclische oder polycyclische, gesättigte, ungesättigte oder aromatische, carbocyclische oder heterocyclische Gruppe; oder eine gesättigte oder ungesättigte, lineare oder verzweigte aliphatische Gruppe, die einen ringförmigen Substituenten trägt, darstellen.

16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Schwefelverbindung der allgemeinen Formel (IV) entspricht, in der R₄ und R₅ eine lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, acyclische aliphatische Gruppe mit vorzugsweise 1 bis 24 Kohlenstoffen darstellt, die gesättigt ist oder ein oder mehrere ungesättigte Bindungen in der Kette, im allgemeinen 1 bis 3 ungesättigte Bindungen enthält, die einfache Doppelbindungen oder konjugierte Bindungen oder Dreifachbindungen sein können.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 und 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Schwefelverbin-

dung der allgemeinen Formel (IV), in der R₄ und R₅ eine lineare oder verzweigte Alkyl-, Alkenyl oder Alkadienylgruppe mit vorzugsweise 1 bis 12 Kohlenstoffatomen darstellt, wobei die Kohlenwasserstoffkette gegebenenfalls:

- unterbrochen sein kann durch ein Atom oder eine funktionelle Gruppe B, wie in Anspruch 3 definiert,
- und/oder Träger einer der folgenden Substituenten sein kann:

-OH, -COR₃, -COOR₂, -CHO, -CN, NO₂, -X, -CF₃

wobei in diesen Formeln die Gruppen R₂, identisch oder verschieden, und die Gruppe R₃ die zuvor angegebenen Bedeutungen haben.

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Schwefelverbindung der allgemeinen Formel (IV) entspricht, in der R₄ und R₅ eine lineare oder verzweigte Halogenalkylgruppe mit vorzugsweise 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, und 3 bis 25 Halogenatomen darstellt.

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Schwefelverbindung der allgemeinen Formel (IV) entspricht, in der R₄ und R₅ eine lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, acyclische aliphatische Gruppe, die Träger eines ringförmigen Substituenten, vorzugsweise eines Benzolrings, ist, darstellen, wobei die acyclische aliphatische Gruppe mit dem Ring über eine Valenzbindung oder über eine der Gruppen B, wie in Anspruch 3 definiert, verbunden sein kann.

20. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Schwefelverbindung der allgemeinen Formel (IV) entspricht, in der R₄ und R₅ darstellen:

- eine monocyclische carbocyclische Gruppe, die gesättigt ist oder ein oder zwei ungesättigte Bindungen im Ring enthält, wobei die Anzahl der Kohlenstoffatome in dem Ring zwischen 3 und 8 Kohlenstoffatomen variiert und vorzugsweise 5 oder 6 beträgt,
- eine polycyclische, vorzugsweise bicyclische, carbocyclische Gruppe, wobei die Anzahl der Kohlenstoffatome in jedem Ring zwischen 3 und 6 variiert, wobei die Gesamtanzahl an Kohlenstoffatomen vorzugsweise 7 beträgt.

21. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Schwefelverbindung der allgemeinen Formel (IV) entspricht, in der die Gruppen R₄ und R₅ eine aromatische carbocyclische Gruppe, vorzugsweise eine Benzolgruppe oder eine Verkettung bzw. Aneinanderreihung von 2 oder 3 Benzolkernen, die über Atome oder Gruppen B, wie in Anspruch 3 definiert, getrennt sind.

22. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Schwefelverbindung der allgemeinen Formel (IV) entspricht, in der R₄ und R₅ darstellen:

- eine aromatische heterocyclische Gruppe mit 5 oder 6 Atomen im Ring, hierunter ein oder zwei Heteroatome,
- eine carbocyclische oder heterocyclische aromatische polycyclische Gruppe.

23. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß die Schwefelverbindung der allgemeinen Formel (IV) entspricht, in der R₄ und R₅ eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine 2-Carboxyethyl-, eine Cyclohexyl-, eine Phenyl-, eine Benzyl-, eine Benzoyl- oder eine Pyridylgruppe darstellen.

24. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß die Schwefelverbindung der allgemeinen Formel (IV) entspricht, in der R₄ und R₅ identisch sind.

25. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Schwefelverbindung der allgemeinen Formel (IV) eine Verbindung vom Disulfidtyp ist, ausgewählt aus:

- Dimethyldisulfid,
- Diethyldisulfid,
- n-Propyldisulfid,
- Diisopropyldisulfid,
- Di-n-butyldisulfid,
- Diisobutyldisulfid,
- Di-sek.-butyldisulfid,
- Di-tert.-butyldisulfid,
- Diisoamyldisulfid,
- Di-n-hexyldisulfid,
- Di-tert.-heptyldisulfid,

- Di-n-undecyldisulfid,
- Distearyldisulfid,
- Diallyldisulfid,
- Dicyclohexyldisulfid,
- Diphenyldisulfid,
- Dibenzylidisulfid,
- Dibenzooyldisulfid,
- Dithiopyridin,
- Dithioglykolsäure.

26. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 25, dadurch gekennzeichnet, daß der Kupplungskatalysator ein Katalysator mit mindestens einem metallischen Element ist, ausgewählt aus der vierten und fünften Periode der Gruppen IIIA, IVA, VA, VIA, VIIA, VIII, IB und IIB des Periodensystems der Elemente.

27. Verfahren nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, daß der Kupplungskatalysator ein Katalysator mit mindestens einem der folgenden metallischen Elemente ist: Kupfer, Eisen, Cobalt, Nickel, Palladium und Platin.

28. Verfahren nach einem der Ansprüche 26 und 27, dadurch gekennzeichnet, daß der Kupplungskatalysator ein Katalysator ist, bei dem das metallische Element gleichermaßen in Form eines Metalls Null oder einer anorganischen Verbindung, wie einem Oxid oder Hydroxid oder einem anorganischen Salz, vorzugsweise Nitrat, Sulfat, Oxsulfat, Halogenid, Oxyhalogenid, Silikat oder Carbonat, oder einem organischen Derivat, vorzugsweise Cyanid, Oxalat, Acetylacetonat, einem Alkoholat, besonders bevorzugt einem Methylat oder Ethylat, einem Carboxylat oder bevorzugt einem Acetat bereitgestellt werden kann.

29. Verfahren nach einem der Ansprüche 26 bis 28, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator ein Kupfermetall ist oder eine organische oder anorganische Verbindung von Kupfer (I) oder Kupfer (II).

30. Verfahren nach Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, daß die Kupferverbindung ausgewählt ist aus Kupfer(I)bromid, Kupfer(II)bromid, Kupfer(I)iodid, Kupfer(I)chlorid, basischem Kupfer(II)carbonat, Kupfer(I)nitrat, Kupfer(II)nitrat, Kupfer(I)sulfat, Kupfer(II)sulfat, Kupfer(I)sulfit, Kupfer(I)oxid, Kupfer(I)acetat, Kupfer(II)acetat, Kupfer(II)trifluormethylsulfonat, Kupfer(II)hydroxid, Kupfer(I)methylat, Kupfer(II)methylat, Chlorokupfer(II)methylat der Formel ClCuOCH_3 .

31. Verfahren nach einem der Ansprüche 26 bis 31, dadurch gekennzeichnet, daß die eingesetzte Katalysatormenge, berechnet in bezug auf das Gewicht des Diazoniumsalzes, zwischen 0,1 Mol-% und 20 Mol-%, vorzugsweise zwischen 1 und 10 Mol-%, variiert.

32. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge an Schwefelverbindung derart ist, daß das Verhältnis zwischen der Anzahl der Mol der Schwefelverbindung und der Anzahl der Mol des Diazoniumsalzes zwischen 1 und 1,5 variiert.

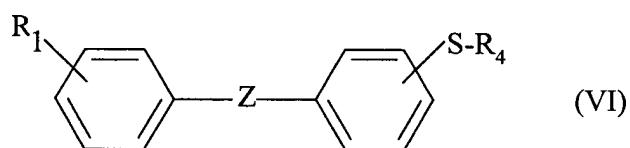
33. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 32, dadurch gekennzeichnet, daß die Kupplungsreaktion in wäßrigem Milieu durchgeführt wird, wobei die in dem Reaktionsmilieu vorhandene Wassermenge 100 bis 500 Gew.-% des aromatischen Amins beträgt.

34. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 33, dadurch gekennzeichnet, daß die Kupplungsreaktion in Gegenwart eines organischen Lösemittels, vorzugsweise einer gesättigten Carbonsäure, insbesondere Essigsäure, durchgeführt wird.

35. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 34, dadurch gekennzeichnet, daß man die Schwefelverbindung vom Disulfidtyp zu dem Diazoniumsalz hinzugibt, dann den Katalysator.

36. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 35, dadurch gekennzeichnet, daß die Kupplungsreaktion zwischen dem Diazoniumsalz, vorzugsweise gemäß der Formel (III), und der Schwefelverbindung, vorzugsweise gemäß der Formel (IV), bei einer Temperatur von 0°C bis 120°C, vorzugsweise 80°C bis 100°C, durchgeführt wird.

37. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 36, dadurch gekennzeichnet, daß man am Ende der Reaktion eine Verbindung erhält, die vorzugsweise der Formel (VI):



entspricht, wobei in der Formel (VI) R_1 , R_4 und Z die zuvor in den Ansprüchen 3 bis 6 und 15 bis 23 angegebene Bedeutung haben.

38. Verfahren nach Anspruch 37, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung der Formel (VI) 4-Chlor-4'-thiomethyldiphenylether ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen