



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

254208
(11) (B1)

(22) Prihlášené 13 01 86
(21) [PV 260-86.C]

(40) Zverejnené 14 05 87

(45) Vydané 15 11 88

(51) Int. Cl.⁴
C 07 D 209/48

[75]

Autor vynálezu

JEŽEK MARIÁN ing., TRUCHLIK ŠTEFAN ing. CSc.,
KLÚČOVSKÝ PAVOL ing. CSc., FRATRIČ JÁN ing., BRATISLAVA,
ĎULÁK KAROL ing., TRNAVA, GODANY TIBOR ing., BRATISLAVA

(54) Spôsob výroby N-cyklohexyltioftalimidu

1

Riešenie sa týka spôsobu výroby N-cyklohexyltioftalimidu, vysokoúčinného inhibítora navulkanizácie, reakciou cyklohexylsulfenylchloridu, rozpusteného v inertnom rozpúšťadle s vodným roztokom alkalickej soli ftalimidu, ktorá vzniká priamo v reakčnej zmesi pridávaním alkalického hydroxidu k suspenzii ftalimidu v časovom predstihu predsúčasne vovádzaným roztokom cyklohexylsulfenylchloridu. Tým sa obchádza príprava bezvodej alkalickej soli ftalimidu, dosiaľ potrebnej pri príprave N-cyklohexyltioftalimidu.

2

Vynález sa týka spôsobu výroby N-cyklohexyltioftalimidu reakciou ftalimidu draselného a/alebo sodného s cyklohexylsulfenylchloridom v prítomnosti vody a/alebo vodného roztoku chloridu draselného a/alebo sodného.

N-cyklohexyltioftalimid je vysokoúčinný inhibítor navulkanizácie používaný v kombinácii s urýchľovačmi vulkanizácie benzotiazolového typu vhodný pre syntetické a prírodné kaučuky.

Známe spôsoby výroby N-cyklohexyltioftalimidu opierajú sa buď o reakciu cyklohexylsulfenylchloridu s ftalimidom v prítomnosti organickej bázy ako chlorovodík viažúceho činidla, alebo o reakciu cyklohexylsulfenylchloridu s bezvodou draselnou soľou ftalimidu. Tak je popísaná príprava N-cyklohexyltioftalimidu z cyklohexylsulfenylchloridu, ktorý sa vopred pripraví z cyklohexántiolu a chlóru v prostredí chloridu uhličitého a tento sa potom pridáva do suspenzie ftalimidu v roztoku trietylaminu v chloride uhličitom (USP č. 3 547 185). Po oddelení trietylaminhydrochloridu sa organická vrstva zahustí a n-heptánom sa vysrážka očakávaný produkt.

Obdobným spôsobom popisujú prípravu N-cyklohexyltioftalimidu aj ďalšie patenty [franc. patent č. 1 500 844, brit. patent číslo 1 115 214]. Príprava N-cyklohexyltioftalimidu reakciou cyklohexylsulfenylchloridu a draselnej soli ftalimidu rozpustenej vo vhodných, bezvodých polárnych rozpúšťadlách, miešajúcich sa s nepolárnym rozpúšťadlom, v ktorom je pripravený cyklohexylsulfenylchlorid je predmetom vynálezu ďalšieho postupu [AO č. 178 735].

Popísaný je tiež spôsob výroby N-cyklohexyltioftalimidu, ktorý využíva ako východiskové suroviny dicyklohexyldisulfid a ftalimid draselný (AO č. 191 385), na ktoré sa v nepolárnom organickom rozpúšťadle pôsobí chlórrom a vzniklý cyklohexylsulfenylchlorid reaguje s prítomným ftalimidom draselným za vzniku N-cyklohexyltioftalimidu a chloridu draselného.

Príprava N-cyklohexyltioftalimidu z cyklohexylsulfenylchloridu a ftalimidu v prítomnosti trietylaminu, v prostredí chloridu uhličitého (USP č. 3 547 185) má hlavnú nevýhodu v tom, že trietylaminhydrochlorid sa musí z reakčného prostredia vypierať vodou, z nej regenerovať a sušiť.

Ešte nevýhodnejší je tento postup vtedy, ak sa k reakcii cyklohexylsulfenylchloridu s ftalimidom použije roztok ftalimidu a trietylaminu v dimetylformamide (franc. pat. č. 1 500 844), lebo regenerácia trietylaminu a dimetylformamidu z vodného roztoku je ešte obťažnejšia.

Veľkou nevýhodou ďalších postupov [AO č. 178 735 a AO č. 191 385] je, že k výrobe N-cyklohexyltioftalimidu je potrebný bezvodý ftalimid draselný, ktorý sa pripravuje len veľmi obťažne a nákladne. Kvalita ftalimidu

draselného je vo veľkej miere závislá od spôsobu jeho prípravy a navyše výrazne ovplyvňuje kvalitu a výťažky N-cyklohexyltioftalimidu.

Uvedené nevýhody súčasného stavu techniky odstraňuje vynález, ktorého podstata spočíva v tom, že pripravený roztok cyklohexylsulfenylchloridu v organickom rozpúšťadle o koncentrácii 5 až 20 % hmot. sa dávkuje s 1- až 40 %-ným roztokom hydroxidu draselného a/alebo sodného do suspenzie ftalimidu vo vode a/alebo v roztoku alkalických chloridov (draselného a/alebo sodného, a/alebo v inertnom organickom rozpúšťadle v priebehu 10 až 120 min., pričom vznikajúca alkalická soľ ftalimidu reaguje s cyklohexylsulfenylchloridom za vzniku N-cyklohexyltioftalimidu.

Štúdiom podmienok reakcie cyklohexylsulfenylchloridu v roztoku organického rozpúšťadla s ftalimidom sa zistil výrazný vplyv teploty a časového intervalu medzi dávkovaním roztoku cyklohexylsulfenylchloridu a vodného roztoku alkalického hydroxidu. Z hľadiska vlastnej reakcie je nutný vznik počiatkovej koncentrácie alkalickéj soli ftalimidu, ktorej existencia v prítomnosti vody je výrazne závislá od teploty. S rastúcou teplotou rastie aj konkurenčná reakcia hydrolýzy alkalickéj soli ftalimidu za vzniku alkalickéj soli ftalámovej kyseliny.

Ako sa ukázalo, optimálnou teplotou pre prevedenie reakcie je 0 až 10 °C, pričom interval medzi začatím pridávania roztoku hydroxidu draselného ako prvej zložky a roztoku cyklohexylsulfenylchloridu sa pohybuje v rozmedzí až 30 min., s výhodou 3 až 12 min., najvýhodnejšie 6 min.

Molárny pomer ftalimidu voči cyklohexylsulfenylchloridu má byť 0,95 až 1,3, s výhodou 1,0 až 1,02. Zvýšenie molárneho pomeru nad 1,02 spôsobuje zvýšenie obsahu organických látok vo vodnom roztoku filtrátu.

Oblasť využitia vynálezu je hlavne v procese výroby N-cyklohexyltioftalimidu, resp. iných N-alkyl-, N-aryltioftalimidov, ako dôležitej gumárenskej chemikálie pre spracovanie syntetických a prírodných kaučukov.

Nasledujúce príklady osvetľujú, ale v ničom neobmedzujú predmet vynálezu.

Príklad 1

K miešanej suspenzii 18,54 g (0,126 mólu) ftalimidu v 66 g roztoku chloridu draselného o konc. 18 % hmot. sa za chladenia, pri teplote 0 °C pridá 25,25 g (0,126 mólu) vodného roztoku hydroxidu draselného o konc. 28 % hmot. rýchlosťou 1,01 g.min.⁻¹. So 6 min. oneskorením voči roztoku hydroxidu mólu) roztoku cyklohexylsulfenylchloridu o draselného začne sa pridávať 141,5 g (0,132 konc. 14,04 % hmot., rýchlosťou 5,66 g.min.⁻¹. Po vydávkovaní oboch zložiek sa

reakčná zmes udržiava za intenzívneho miešania ešte 1 h pri teplote miestnosti, potom sa zahreje k refluxu, prefiltruje sa a z oddelenej organickej fázy, po oddestilovaní rozpúšťadla sa kryštalizáciou z cyklohexánu získa 31,75 g N-cyklohexyltioftalimidu o teplote topenia 91,5 až 93 °C, čo odpovedá 96,4-percentnému výťažku počítané na cyklohexylsulfenylchlorid.

Príklad 2

K suspenzii 78,5 kg (0,534 kmólu) ftalimidu v 267 kg 14 %-ného vodného roztoku chloridu draselného, ochladenej na 3 až 5 stupňov Celzia sa za chladenia, pri už uvedeného vodného roztoku hydroxidu draselného teplote, začne dávkovať 122 kg 25 %-ného (0,546 kmólu), rýchlosťou 4,9 kg . min.⁻¹ ($3,98 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) a po 4 až 5 min. od začiatku dávkovania roztoku hydroxidu draselného 538 kg 15,7 %-ného roztoku cyklohexylsulfenylchloridu (0,562 kmólu) v tetrachlórmetáne, rýchlosťou 21,52 kg . min.⁻¹. Po pridaní oboch zložiek sa reakčná zmes v priebehu 45 min. vyhreje k refluxu, pri ktorom sa zotrvá 25 min. a horúci roztok sa prefiltruje a po oddelení organickej vrstvy a oddestilovaní tetrachlórmetánu sa kryštalizáciou z cyklohexánu získa 135,51 kg N-

-cyklohexyltioftalimidu, čo odpovedá 97,1 %-nému výťažku, počítané na východiskový ftalimid.

Príklad 3

K suspenzii 73,56 g (0,5 mólu) ftalimidu v 210 ml vody, ochladenej na 5 až 7 °C sa za chladenia a intenzívneho miešania začne pridávať 90,91 g 22 %-ného roztoku hydroxidu sodného rýchlosťou 4,55 g . min.⁻¹ ($3,65 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$) a po 6 až 8 min. od začiatku dávkovania roztoku hydroxidu sodného sa začne dávkovať 513,8 g 13,33 %-ného (hmot.) roztoku (0,455 mólu) cyklohexylsulfenylchloridu v tetrachlórmetáne rýchlosťou 25,69 g . min.⁻¹.

Po pridaní oboch zložiek sa reakčná zmes mieša ešte pri teplote miestnosti po dobu 2 h, a nakoniec sa vyhreje za miešania na teplotu 50 až 55 °C, pri ktorej sa zotrvá 15 minút, horúca reakčná zmes sa prefiltruje a po oddelení organickej vrstvy a oddestilovaní tetrachlórmetánu za zníženého tlaku sa kryštalizáciou z cyklohexánu získa 108,5 gramov N-cyklohexyltioftalimidu o teplote topenia 91 až 93 °C, čo odpovedá 91,4 %-nému výťažku, počítané na cyklohexylsulfenylchlorid.

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob výroby N-cyklohexyltioftalimidu vyznačený tým, že k suspenzii ftalimidu vo vode a/alebo vodnom roztoku chloridu draselného a/alebo chloridu sodného a/alebo v inertnom organickom rozpúšťadle sa pridáva vodný roztok hydroxidu draselného a/alebo sodného a roztok cyklohexylsulfenylchloridu v inertnom organickom rozpúšťadle, pričom počas pridávania oboch roztokov sa zaistí predstih v pridávaní roztoku

alkalického hydroxidu v rozsahu až 30 min. a rýchlosť pridávania roztokov oboch zložiek vyjadrená v móloch . min.⁻¹ je daná pomerom 1 : N, kde N vyjadruje molárny pomer medzi ftalimidom a celkovým pridaným množstvom cyklohexylsulfenylchloridu v rozsahu 1 ku 0,95 až 1,3 a súčasne teplota reakčnej zmesi sa udržiava v rozmedzí -10 až 70 °C, s výhodou 0 až 10 °C.