



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

196684

(11)

(B1)

(22) Prihlásené 21 02 77
(21) (PV 1123-77)

(40) Zverejnené 31 07 79

(45) Vydané 15 07 81

(51) Int. Cl.³

C 07 C 145/00

C 07 C 69/74

C 07 C 69/76

(75)

Autor vynálezu

POÓR RÓBERT ing., BRATISLAVA a TULEJOVÁ MAGDALÉNA ing.,
ŠARIŠSKÉ MICHALANY

(54) Spôsob výroby cyklických a aromatických sulfenylchloridov

Vynález sa týka spôsobu výroby cyklických a aromatických sulfenylchloridov obecného vzorca:



kde R je cyklohexyl, alebo fenyl, chloráciou príslušných tiolov.

Sulfenylchloridy sú vysoko reaktívne, nestále zlúčeniny, ktoré reagujú s mnohými činidlami. Sú dôležitými medziproduktami pri príprave rôznych ďalších zlúčenín, používaných ako farbivá, aditíva do mazacích olejov atď. Cyklohexylsulfenylchlorid slúži ako medziprodukt pri výrobe N-cyklohexyltioftalimidu používaného ako inhibitor navulkanizácie kaučukových zmesí.

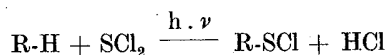
V literatúre je popísaný celý rad alkyl, substituovaných alkyl sulfenylchloridov, avšak v neporovnateľne menšej miere sa uvádzajú prípravy cyklických prípadne aromatických sulfenylchloridov.

Alifatické, aromatické a zmiešano aromaticko-alifatické sulfenylchloridy možno pripraviť podľa NSR pat. 804572 reakciou odpovedajúcich tiolov s mierne halogenujúcimi činidlami, ako sú N-chlór-succinimid, N-chlór-ftalimid a N-chlór-acetimid v bezvodom prostredí.

Nevýhodou postupu je, že N-chlór-ftalimid, N-chlór-succinimid a N-chlór-acetimid pôsobia predovšetkým oxidačne za vzniku disulfidu a príslušného imidu.

Uvedeným spôsobom možno napríklad cyklohexylsulfenylchlorid pripraviť maximálne v 18 až 20% výťažku. Tiež aromatický sulfenylchlorid vzniká v nízkom výťažku spolu s difenyldisulfidom.

Cykloalifatické sulfenylchloridy možno pripraviť tiež foto-sulfenylchloráciou cykloalifatických uhľovodíkov za použitia chloridu sírnateho (SCl_2) a súčasného ožarovania podľa uvedenej schémy.



(Müller E., Schmid E. W., Ber 96 (11) 3050-61 1963,
Müller E., Schmid E. W., Ber 97 (9) 2614-21 1964,
NSR pat 1 161 264 1964)

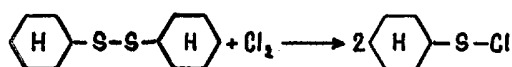
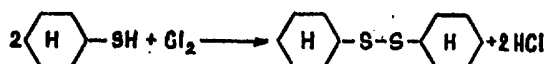
Napríklad cyklohexán sa ožaroval 24 h za pôsobenia chloridu sírnateho v špeciálnej aparátúre. Nevýhodou postupu je použitie SCl_2 ktorý sa musí čerstvo pred použitím predestilovať. Ďalšími nevýhodami sú parazitnou reakciou vznikajúci chlorid sírny a nízka konverzia cyklohexánu na cyklohexyl sulfenylchlorid.

Technicky sa pripravujú cyklické a aromatické sulfenylchloridy chloráciou príslušných tiolov plynným chlóróm. Podľa (Fr 1 500 844, Brit 1 115 214, US 3 546 185, Írsky 30 275) sa plynný chlór privádza za miešania do roztoku napr. cyklohexyltiolu v chloride uhličitom pri teplote 0 °C. V príkladoch tých istých patentov sa pripravuje cyklohexyl-

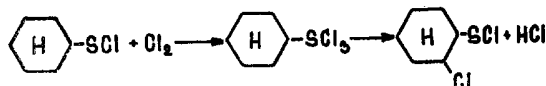
sulfenylchlorid zavádzaním plynného chlôru pri teplote 0 až 5 °C počas 20 až 25 min do roztoku cyklohexyltiolu v n-heptáne (prípadne n-pentáne).

Vážnym problémom pri chlorácii tiolu chlôrom je presné dávkovanie potrebného množstva chlôru do roztoku tiolu. Medzistupňom pri chlorácii tiolu je vznik disulfidu, ktorý prechádza chloráciou na sulfenylchlorid.

Ak sa napríklad pri príprave cyklohexylsulfenylchloridu pridá menej chlôru, ako je potrebné pri chlorácii tiolu, zostáva v reakčnej zmesi vedľa vznikajúceho cyklohexylsulfenylchloridu nezreagovaný dicyklohexyldisulfid.



Prebytočné množstvo chlôru pri chlorácii tiolu spôsobuje chloráciu do cyklohexylového kruhu



Ukončenie reakcie vzniku cyklohexylsulfenylchloridu sa podľa literatúry (Behforouz M., Kerwood I. E., I. Org. Chem 34 (1) 51-55 1969) indikuje sfarbením roztoku do oranžovo červená.

Ukončenie prípravy cyklohexylsulfenylchloridu touto vizuálnou metódou zlyháva. Roztok oranžovočerveno sfarbený, pripravený zavádzaním plynného chlôru do roztoku cyklohexyltiolu zodpovedá často už prechlórovanému cyklohexylsulfenylchloridu, inokedy roztok obsahuje ešte značné % disulfidu.

Ďalšou nevýhodou postupu je, že ak sa dávkuje plynný chlór v potrebnom ekvivalentnom množstve vôči tiolu, vznikajúca reakčná zmes obsahuje i napriek presnému dávkovaniu chlôru i tiolu, disulfid, reakciou vznikajúci sulfenylchlorid, a často i vyššie chlórované deriváty.

Napríklad pri chlorácii cyklohexyltiolu plynným chlôrom v nepolárnom rozpúšťadle spôsobuje okamžitý miestny prebytok chlôru prechlórovanie cyklohexylsulfenylchloridu a dochádza k vzniku chlórovaných derivátov sulfenylchloridu.

Uvedené nevýhody odstraňuje vynález, ktorého podstata je v tom, že sa suchý plynný chlór rozpustí v nepolárnom rozpúšťadle ako napr. v chloride uhličitom, perchlóretyléne, n-heptáne, n-pentáne, n-hexáne, pri teplotách -15 až $+30$ °C a takto pripravené roztoky chlôru sa použijú na chloráciu tiolu, rozpusteného tiež v nepolárnom rozpúšťadle (chlorid uhličitý, perchlóretylén, n-heptán), pričom sa množstvo vedľajších produktov v porovnaní so známymi spôsobmi prípravy podstatne zníži a cyklohexylsulfenylchlorid i fenylsulfenylchlorid možno pripraviť s výťažkom vyšším ako 75 %.

Cyklohexyltiol rozpustený v nepolárnom rozpúšťadle sa chlórjuje roztokom chlôru pri teplotách -15 až $+5$ °C, pričom rýchlosť pridávania roztoku chlôru sa volí tak, aby počas chlorácie teplota reakčnej zmesi neprevýšila $+5$ °C.

Pre chloráciu cyklohexyltiolu sa používa ekvivalentné množstvo, alebo mierny prebytok chlôru, pričom molárny pomer tiolu ku chlôru je 1 : 1,0 až 1,3.

Tiofenol rozpustený v nepolárnom rozpúšťadle sa chlórjuje roztokom chlôru v nepolárnom rozpúšťadle pri teplote -5 až $+30$ °C, pričom rýchlosť pridávania roztoku chlôru do tiolu sa volí tak, aby sa neprekročila teplota, pri ktorej bolo rozpúšťadlo sytené so suchým plynným chlôrom.

Pri chlorácii tiofenolu nie je nutný mierny prebytok chlôru, pracuje sa s molárnym pomerom tiolu ku chlôru 1 : 1.

Pri príprave cyklických a aromatických sulfenylchloridov sa reakčná zmes miešala.

Pre rozpúšťanie chlôru sa použijú nepolárne rozpúšťadlá: chlorid uhličitý, perchlóretylén, n-pentán, n-hexán, n-heptán.

Tie isté nepolárne rozpúšťadlá sa použijú pri príprave roztoku tiolu.

Výhodou vynálezu oproti dosiaľ známym riešeniam tohto problému je, že roztoky chlôru v nepolárnom rozpúšťadle, pripravené pri určitej teplote obsahujú známe množstvo chlôru, ktoré je dané jeho rozpustnosťou pri danej teplote.

Ak sa suchý plynný chlór rozpustí v nepolárnom rozpúšťadle, a takto sa použije na chloráciu tiolu, nevzniká miestny prebytok chlôru pri samotnej chlorácii tiolu, čoho dôsledok je podstatné zníženie vedľajších produktov a získava sa sulfenylchlorid vo vysokom výťažku.

Rozpúšťanie chlôru do rozpúšťadla umožňuje presné dávkovanie chlôru do roztoku tiolu pričom možno presne regulovať molárny pomer reagujúcich komponentov (tiolu a chlôru).

Vynález ilustrujú nasledujúce príklady, ktoré však vôbec nevyčerpávajú jeho rozsah.

Príklad 1

Do 40 ml chloridu uhličitého sa privádzal pomaly suchý plynný Cl_2 pri teplote -5 až 0 °C. Vážením sa zistil prírastok na hmotnosti rozpúšťadla, zodpovedajúci rozpustnému chlôru. V rozpúšťadle sa rozpustilo 3,86 g chlôru (0,0543 mol). Takto pripravený roztok chlôru v chloride uhličitom sa pridával do roztoku cyklohexyltiolu v chloride uhličitom (6,6 g čo je 0,0569 mol cyklohexyltiolu bolo rozpustené v 40 ml chloride uhličitom).

Roztok chlôru v chloride uhličitom sa pridával za miešania do tiolu počas 20 minút pri teplote -5 °C. Molový pomer tiolu ku chlôru bol 1 : 0,955.

Pripravil sa oranžovočervený roztok cyklohexylsulfenylchloridu, ktorý sa kondenzoval s ftalimidom. Z množstva vyizolovaného produktu (N-cyklohexyl-tioftalimidu) sa usudzovalo o stupni premeny cyklohexyltiolu na cyklohexylsulfenylchlorid.

Získalo sa 7,8 g kondenzačného produktu o teplote 92°C , čo je 58,2 % výťažok.

Z množstva vyizolovaného produktu vyplýva, že cyklohexylsulfenylchlorid bol pripravený v 58 % konverzii.

Príklad 2

Suchý plyný chlór sa rozpúšťal do 55 ml chloridu uhličitého pri teplote -5 až 0°C . Prírastok na hmotnosti rozpúšťadla odpovedal 5,97 g chlóru (0,0841 mol).

Cyklohexyltiol (9,1 g = 0,0785 mol) sa rozpustilo v 26 ml chloride uhličitom a do takto pripraveného roztoku sa počas 15 minút za miešania pridával chlór rozpustený v chloride uhličitom pri teplote -15 až 0°C . Použilo sa na chloráciu toľko rozpustného chlóru, aby mol. pomer tiolu ku chlóru bol 1 : 1. Získal sa oranžovočervený roztok cyklohexylsulfenylchloridu, ktorý sa kondenzoval s ftalimdom.

Po izolácii sa získalo 12,6 g kondenzačného produktu o t. t. 94°C , čo poukazuje na 67,7 % konverziu.

Príklad 3

Suchý plyný chlór sa zavádzal do 36 ml perchlóretylénu pri teplote 0 až $+5^{\circ}\text{C}$. V perchlóretyléne sa rozpustilo 1,903 g chlóru = 0,0268 mol.

V 26 ml perchlóretylénu sa rozpustilo 0,025 mol cyklohexyltiolu a do tohto roztoku sa počas 20 minút privádzal rozpustený chlór v perchlóretyléne.

Za intenzívneho miešania sa udržiavala teplota reakčnej zmesi v rozmedzí 0 až $+5^{\circ}\text{C}$. Získal sa oranžovočervený roztok cyklohexylsulfenylchloridu, ktorý sa analyzoval. Analýzou sa zistila 61 % konverzia cyklohexylsulfenylchloridu.

Príklad 4

Do 25 ml chloridu uhličitého sa zavádzal suchý plyný chlór pri -15°C . V rozpúšťadle sa rozpustilo 4,1 g chlóru.

Do 5 ml chloridu uhličitého sa navázilo 6,8 g cyklohexyltiolu a do tohto roztoku sa pridávalo rozpúšťadlo s rozpusteným chlórrom počas 30 minút pri teplote -10 až -5°C počas stáleho miešania. Získal sa oranžovočervený roztok cyklohexylsulfenylchloridu, ktorý sa analyzoval titračnou metódou.

Teoretický obsah cyklohexylsulfenylchloridu je 15,52 % hm. Skutočný obsah stanoveného cyklohexylsulfenylchloridu je 11,0 % hmotnosti.

Uvedeným postupom sa pripravil cyklohexylsulfenylchlorid v 71 % konverzii.

Príklad 5

5 g tiofenolu sa miešalo s 27 g chloridu uhličitého a roztok sa podchladil na teplotu -10°C . Potom

sa k nemu prikvapával, za miešania, počas 16 minút roztok chlóru v chloride uhličitom. (3,23 g chlóru v 9,97 g chloridu uhličitého). Počas pridávania teplota roztoku pozvoľne stúpala až na 27°C . Bol použitý molárny pomer chlóru ku tiofenolu 1 : 1. Vzorka sa ďalších 10 minút miešala a bola postúpená na analytické stanovenie sulfenylchloridu.

Teoretický obsah fenylsulfenylchloridu je 14,5 % hmotnostných. Skutočný obsah titračne stanoveného fenylsulfenylchloridu je 11,3 % hmotnostných. Postupom sa pripravil sulfenylchlorid v 78 % konverzii.

Príklad 6

5 g tiofenolu sa rozpustilo v 27 g n-heptánu a roztok sa ochladil na 0°C .

Do roztoku sa prikvapával za miešania počas 20 minút roztok chlóru v n-heptáne (3,3 g chlóru v 12 g n-heptánu). Teplota reakčnej zmesi pozvoľna stúpala na 30°C .

Vzorka sa 30 minút miešala a bola postúpená na analytické stanovenie sulfenylchloridu.

Teoretický obsah fenylsulfenylchloridu je 13,8 % hmotnostných. Skutočný obsah titračne stanoveného fenylsulfenylchloridu je 12,0, čo poukazuje na 87 % konverziu fenylsulfenylchloridu.

Oblasť využitia vynálezu je hlavne v oblasti organických syntéz a technológií gumárenských chemikálií.

Príklad 7

Do 20 g n-pentánu sa nadávkovalo 5 g tiofenolu a za miešania sa počas 15 minút pridával roztok obsahujúci 3,3 g chlóru v 19 g n-pentánu. Teplota reakčnej zmesi vystúpila na 28°C . Ďalej sa reakčná zmes miešala 20 minút, potom sa odobrala vzorka na stanovenie fenylsulfenylchloridu. Morfolínovou titračnou metódou sa stanovilo 13,0 % hmotnostných fenylsulfenylchloridu, čo odpovedá 94,2 % konverzii tiofenolu.

Príklad 8

10 g tiofenolu sa miešalo s 54 g benzínu (frakcia 150 až 200°C). Roztok sa ochladil na $+5^{\circ}\text{C}$ a potom sa pridával za miešania počas 60 minút roztok chlóru v benzíne (7 g chlóru v 20 g benzínu). Počas pridávania teplota adiabaticky vystúpila na 20°C . Titračnou metódou sa stanovilo 12 % hmotnostných fenylsulfenylchloridu, čo odpovedá 80 % konverzii tiofenolu.

Príklad 9

Do 50 g benzínu sa nadávkovalo 5 g tiofenolu a ďalej sa pridával za miešania počas 30 minút roztok chlóru v benzíne. Pridalo sa 3,5 g chlóru v 10 g benzínu. Počas pridávania teplota reakčnej zmesi vystúpila na 30°C . Titračnou metódou sa zistila 83,5 % konverzia tiolu.

PREDMET VYNÁLEZU

1. Spôsob výroby cyklických a aromatických sulfenylchloridov obecného vzorca:



kde R je cyklohexyl alebo fenyl, vyznačujúci sa tým, že sa suchý plynný chlór rozpustí v nepolárnom rozpúšťadle a potom sa pridáva do roztoku cyklohexyltiolu alebo do roztoku tiofenolu, ktorý je rozpustený v nepolárnom rozpúšťadle, pričom mólový pomer cyklohexyltiolu ku chlóru je 1 : 1,0 až 1,3 a mólový pomer tiofenolu ku chlóru je 1 : 1, pri teplote -15 až $+30$ °C po dobu 15 až 60 minút.

2. Spôsob podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že ako nepolárne rozpúšťadlo sa použije aromatický alifaticky nasýtený alebo chlorovaný uhľovodík s výhodou chlorid uhličitý a perchlóretylén.

3. Spôsob podľa bodu 1 a 2, vyznačujúci sa tým, že sa roztok chlóru v nepolárnom rozpúšťadle pridáva do roztoku cyklohexyltiolu výhodne v rozmedzí teplôt -15 až $+5$ °C a do roztoku tiofenolu výhodne v rozmedzí teplôt -5 až $+30$ °C.