



ÚŘAD PROVYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU

## K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

(22) Prihlášené 14 02 77  
(21) (PV 947-77)

(40) Zverejnené 31 07 79

(45) Vydané 15 07 81

196678

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>

C 07 C 145/00

C 07 C 69/74

C 07 C 69/76

(75)

Autor vynálezu

POÓR RÓBERT ing., KLUČOVSKÝ PAVOL ing. CSc., BRATISLAVA  
a TULEJOVÁ MAGDALÉNA ing., ŠARIŠSKÉ MICHALANY

(54) Spôsob výroby cyklických i aromatických sulfenylchloridov prostých chlorovodíka

Predmetom vynálezu je spôsob výroby cyklických a aromatických sulfenylchloridov prostých chlorovodíka obecného vzorca:



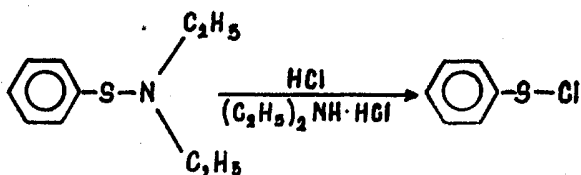
kde R je cyklohexyl alebo fenyl, chloráciou príslušných cyklických alebo aromatických tiolov.

Vysoká aktivita sulfenylchloridov a ich rýchla reakcia s mnohými látkami ich zaraďuje medzi dôležité medziprodukty pri príprave gumárenských chemikálií, agrochemikálií, farbív atď.

Napríklad cyklohexylsulfenylchlorid je základným medziproduktom pri príprave N-cyklohexyltioftalimidu, ktorý sa používa ako inhibítor na vulkanizácie kaučukových zmesí.

Fenylsulfenylchlorid je dôležitým medziproduktom pri výrobe agrochemikálií.

Fenylsulfenylchlorid bol prvýkrát syntetizovaný s fenylsulfenyldietylamiidu reakciou s chlorovodíkom nasledovne:



(H. Lecher, F. Holschneider, Chem. Ber. **57** (1924).

Sulfonamidy sú veľmi dobre rozpustné v benzéne a pri zavádzaní chlorovodíka vypadáva amónna soľ hydrochloridu a v roztoku ostáva fenylsulfenylchlorid.

Fenylsulfenylchlorid sa pripravil podľa (Brower K. R., Douglass I. B., J. Amer. Soc. **73**, 5783 (1951) halogenizáciou difenyldisulfidu pomocou halogenizačného činidla trichlóretánu ( $CH_3-CCl_3$ ) v dichlórmétáne  $CH_2Cl_2$  pri teplote  $-25^\circ C$  v 56% výťažku.

Sulfenylchloridy (alifatické, aromatické i aromatickoalifatické) možno pripraviť reakciou odpo-vedajúcich tiolov s mierne halogenujúcimi činidlami, ako sú N-chlórsukcínimid, N-chlórtioftalimid a N-chlóracetimid v bezvodom prostredí, bez tvorby voľného halogenovodíka (NSR 804.572). V súborných príkladoch uvedeného N-chlórsukcínimidu v benzéne s tiofenolom. Počas 5 minút za miešania sa získala zmes obsahujúca sukcinimid reakciou vznikajúci fenylsulfenylchlorid.

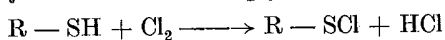
Nevýhodou postupu je, že okrem sulfenylchloridu vzniká pri chlorácii uvedenými halogenačnými činidlami aj príslušný disulfid ako dôsledok oxidačného pôsobenia N-chlólderivátu na tiol, ako to uvádza i literatúra (H. H. Sisler, N. K. Kotia, R. E. Highsmith, J. Org. Chem **35** (6) 1742, 1970),

podľa ktorej napr. reakciou dimetylochlóramínu s tiofenolom alebo cyklohexyltiolom vzniká disulfid v 56 až 85% výťažku.

Fotosulfenylechloráciou cykloalifatických uhľovodíkov (NSR 1,161.264 (1964), Müller E., Schmid E. W., Ber. 96 (11), 3050-61 (1963); Müller E., Schmid E. W., Ber 97, 2614-21 (1964) za použitia chloridu sírnateho ( $\text{SCl}_2$ ) a za súčasného ožarovania reakčnej zmesi možno pripraviť cykloalifatické sulfenylechloridy.

Nevýhodou postupu je dlhá reakčná doba (až 24 hodín), použitie chloridu sírnateho, ktorý sa musí čerstvo pripraviť a predestilovať pred každým použitím, parazitnou reakciou vznikajúci chlorid sírny ( $\text{S}_2\text{Cl}_2$ ), ktorý znižuje percento chloridu sírnateho v reakčnej zmesi, čo spôsobuje zníženie konverzie cyklohexylsulfenylechloridu.

Cyklické i aromatické sulfenylechloridy sa pripravujú chloráciou tiolov plynným chlórrom



za miešania pri nízkych teplotách v prostredí chloridu uhličitého, n-pentánu, počas 20 minút až 1,5 hod. (Fr. 500.844; Brit. 1,115.214, US 3,546.185; Írsky 30.275).

Pri chlorácii, napr. cyklohexyltiolu, plynným chlórrom je vážnym problémom presné dávkovanie chlóru do roztoku tiolu. Ak sa pri príprave cyklohexylsulfenylechloridu pridá menej chlóru, ako je pre reakciu potrebné, zostáva vedľa vznikajúceho cyklohexylsulfenylechloridu nezreagovaný di-cyklohexyldisulfid. Tiol prechádza v prvom stupni na disulfid a až následnou reakciou s ďalším chlórrom reaguje na sulfenylechlorid. Prebytočné množstvo chlóru pri chlorácii tiolu napr. cyklohexyltiolu spôsobuje chloráciu cyklohexylového kruhu. Ukončenie reakcie vzniku cyklohexylsulfenylechloridu sa podľa literatúry identifikuje sfarbením roztoku do oranžovočervena. Ukončenie dávkovania plynného chlóru do roztoku tiolu vizuálnou metódou podľa sfarbenia roztoku zlyháva, roztoky oranžovočerveno sfarbené obsahujú často ešte aj disulfid. Ďalšou nevýhodou postupu je, že pri chlorácii tiolu plynným chlórrom sa získa reakčná zmes, ktorá okrem sulfenylechloridu obsahuje i reakciou vznikajúci chlorovodík, ktorý pôsobí rušivo pri ďalšom použití sulfenylechloridu.

Odstraňovanie chlorovodíka z reakčnej zmesi sulfenylechloridu je náročné vzhľadom na malú stabilitu sulfenylechloridov, ktoré sa vplyvom tepla rozkladajú.

Nevýhodou je to, že pri chlorácii tiolu plynným chlórrom napríklad pri chlorácii cyklohexyltiolu spôsobuje miestny prebytok chlóru prechlórovanie cyklohexylsulfenylechloridu a dochádza k vzniku vyššie chlórovaných derivátov.

Pri príprave fenylsulfenylechloridu chloráciou tiolu plynným chlórrom sa prejavujú tie isté, už uvádzané nevýhody ako pri príprave cyklohexylsulfenylechloridu, avšak v menšej miere, čo je spôsobené vyššou stabilitou fenylsulfenylechloridu.

Uvedené nevýhody odstraňuje vynález, ktorého podstata je v tom, že príprava aromatických a cyk-

lických sulfenylechloridov z príslušných tiolov sa rieši vo dvoch stupňoch, pričom v prvom sa pripravuje príslušný disulfid prostý chlorovodíka a v druhom stupni sa vyrobí z uvedeného disulfidu sulfenylechlorid prostý chlorovodíka.

Princíp spôsobu podľa predmetu vynálezu spočíva v tom, že cyklické a aromatické disulfidy prosté chlorovodíka sa pripravujú pridávaním suchého plynného chlóru, alebo chlóru rovnakých kvalít rozpusteného v nepolárnom rozpúšťadle do roztoku tiolu, ktorý je tiež rozpustený v nepolárnom rozpúšťadle.

Pridávanie chlóru sa uskutoční tak, aby sa dodržal molárny pomer tiolu ku chlóru 2 : 1 až 1,3, pričom teplota reakčnej zmesi sa pohybuje v rozmedzí  $-15^\circ\text{C}$  až  $+30^\circ\text{C}$ . Pri príprave aromatických disulfidov je možno pridať chlór v krátkom reakčnom čase 5 až 30 minút, pri príprave cyklických disulfidov je vhodnejšie pridávať chlór v reakčnom čase 15 až 120 minút. Z takto pripraveného roztoku disulfidu v nepolárnom rozpúšťadle sa chlorovodík, vznikajúci reakciou tiolu s chlórrom odstráni za použitia pyridínu, trietanolamínu, trietylaminu alebo iných organických báz, pričom reakciou s chlorovodíkom prechádzajú na príslušné hydrochloridy, ktoré sú nerozpustné v nepolárnych rozpúšťadlách a filtráciou sa odstraňujú z reakčnej zmesi. Na odstránenie chlorovodíka možno pridať v prebytku aj uhličitán sodný, vápenatý a iné anorganické reagenty, ktoré zreagujú s HCl, vznikajúce soli sa odstránia filtráciou z reakčnej zmesi. Najvýhodnejšie sa odstráni chlorovodík od roztoku disulfidu v nepolárnom rozpúšťadle tak, že sa z reakčnej zmesi vyvarí pri normálnom alebo zníženom tlaku, alebo prefukovaním inertným plynom, pričom z vznikajúcich plynov sa absorbujú chlorovodík ve vode na 10 až 40% kyselinu chlorovodíkovú. Z nej sa po ochladení na  $0$  až  $+30^\circ\text{C}$  oddelí nerozpustné nepolárne rozpúšťadlo, ktoré sa po zbavení vody vracia späť do procesu. Po odstránení chlorovodíka z reakčnej zmesi uvedeným postupom sa získa roztok disulfidu prostý chlorovodíka.

Cyklické alebo aromatické sulfenylechloridy prosté chlorovodíka sa vyrobia tak, že sa opäť pridá plynný chlór, výhodnejšie je rozpustený v nepolárnom rozpúšťadle, do roztoku disulfidu, pripraveného podľa predchádzajúceho postupu alebo pripraveného iným spôsobom, pričom pridávanie chlóru do roztoku disulfidu sa uskutočňuje pri teplotách  $-15$  až  $+25^\circ\text{C}$  a mól. pomeroch chlóru ku disulfidu 1 : 1 počas 5 až 60 minút. Pridávaním chlóru v rozpúšťadle do roztoku disulfidu sa dá ľahko doceliť požadovaný molárny pomer.

Pri príprave aromatických sulfenylechloridov sa pridávanie chlóru uskutoční pri teplotách  $-5$  až  $+25^\circ\text{C}$  a pri príprave cyklických sulfenylechloridov pri teplotách  $-15$  až  $+5^\circ\text{C}$ .

Uvedeným postupom sa získa sulfenylechlorid bez chlorovodíka.

Ak sa pri príprave disulfidu alebo pri príprave sulfenylechloridu pridáva chlór formou roztoku, použije sa na rozpúšťanie suchého plynného chlóru ako nepolárne rozpúšťadlo alifatický nasýtený, aro-

matický alebo chlоровaný uhľovodík, ako napr. n-heptánhexán, n-pentán, benzén, xylén a iné, s výhodou chlorid uhlíčitý alebo perchloretylén. Pre rozpúšťanie tiolu sa použijú tie isté rozpúšťadlá. Ak sa pri príprave sulfenylchloridu vychádza z disulfidu pripraveného iným spôsobom ako je uvedené v predmete vynálezu, je výhodné pripraviť roztok disulfidu v nepolárnom rozpúšťadle, kde ako nepolárne rozpúšťadlo sa použije alifatický nasýtený, aromatický alebo chlоровaný uhľovodík, výhodne chlorid uhlíčitý a perchloretylén.

Je výhodné počas celého procesu prípravy aromatických a cyklických disulfidov prostých chlorovodíka a aromatických a cyklických sulfenylchloridov prostých chlorovodíka používať pre rozpúšťanie chlór a tiolu prípadne disulfidu rovnaké rozpúšťadlá.

Výhodou vynálezu oproti dosiaľ známym riešeniam tohto problému je, že roztok pripravený rozpúšťaním suchého plynného chlór do nepolárneho rozpúšťadla pri určitej teplote obsahuje známe množstvo chlór, určené jeho rozpustnosťou v danom rozpúšťadle pri určitej teplote. Rozpustené množstvo chlór v rozpúšťadle sa ľahko zistí prírastkom hmotnosti rozpúšťadla. Rozpúšťanie chlór v rozpúšťadle umožňuje presné dávkovanie chlór do roztoku tiolu, resp. disulfidu, čím sa dá ľahko regulovať potrebný molárny pomer reagujúcich komponent. Ak sa použije pri chlorácii tiolu, resp. disulfidu chlór rozpustený v rozpúšťadle, zníži sa množstvo vedľajších chlоровaných derivátov.

Ďalšou výhodou je, že sa podľa predmetu vynálezu pripraví aromatický alebo cyklický sulfenylchlorid prostý chlorovodíka, na rozdiel od dosiaľ známych riešení tohto problému, kedy reakčná zmes obsahovala okrem sulfenylchloridu i chlorovodík, ktorý negatívne pôsobil na stabilitu sulfenylchloridu a okrem toho rušivo pôsobil pri ďalšom použití sulfenylchloridu.

Vynález ilustruje nasledujúce príklady, ktoré však vôbec nevyčerpávajú jeho rozsah:

#### Príklad 1:

Do roztoku cyklohexyltiolu v chloride uhlíčitom (14,0 g cyklohexyltiolu v 40 ml chloridu uhlíčitom) sa pridával počas 25 minút a pri teplote 15 °C roztok chlór v chloride uhlíčitom, pripravený zavádzaním suchého plynného chlór (4,3 g) do chloridu uhlíčitom (47,4 g). Molárny pomer chlór ku tiolu bol 1 : 2. Získaný roztok sa za miešania vyhrial na teplotu varu rozpúšťadla, čím sa odstránil z reakčnej zmesi chlorovodík. Po ochladení sa reakčná zmes analyzovala plynovou chromatografiou, pričom sa zistilo, že cyklohexyltiol sa kvantitatívne zoxidoval na dicyklohexyldisulfid. Uvedeným postupom sa získal roztok dicyklohexyldisulfidu prostý chlorovodíka, ktorý sa ďalej použil na prípravu cyklohexylsulfenylchloridu prostého chlorovodíka.

#### Príklad 2:

V 23,5 g perchloretylénu sa rozpustilo 3,38 g suchého plynného chlór. Takto pripravený roztok chlór v perchloretyléne sa použil na chloráciu tiolu tak, že sa pridával do roztoku cyklohexyltiolu

(8,5 g cyklohexyltiolu v 40 ml perchloretylénu) počas 30 minút za miešania, pričom teplota reakčnej zmesi pozvoľna vystúpila na 32 °C, ďalej sa reakčná zmes vyhrial na teplotu varu rozpúšťadla, čím sa odstránil z reakčnej zmesi chlorovodík. Po ochladení reakčnej zmesi sa vzorka analyzovala plynovou chromatografiou, pričom sa zistilo 100 % konverzia tiolu na dicyklohexyldisulfid. Uvedeným postupom sa pripravil roztok disulfidu prostý chlorovodíka, z ktorého sa oddestilovalo rozpúšťadlo a získal sa dicyklohexyldisulfid v 95 % výťažku s teplotou varu 288 °C a  $n_D^{20} = 1,5450$ .

#### Príklad 3:

Tiofenol (11 g) sa rozpustil v 40 ml n-heptánu. Do tohto roztoku sa pridával chlór vo forme roztoku (3,6 g  $Cl_2$  v 30 ml n-heptánu) počas 30 minút za intenzívneho miešania reakčnej zmesi pri teplote 0 až 25 °C. Získal sa roztok difenyldisulfidu obsahujúci chlorovodík, ktorý sa v tomto prípade odstránil pridaním 5,1 g trietylamínu do reakčnej zmesi. Po zahustení roztoku na objem asi 40 ml sa trietylamínhydrochlorid odstránil filtráciou. Získal sa roztok difenyldisulfidu v n-heptáne prostý chlorovodíka. Analýzou plynovou chromatografiou sa zistilo premena tiolu na disulfid 98 %.

#### Príklad 4:

Do 36 g chloridu uhlíčitom sa zavádzal suchý plynný chlór pri zníženej teplote. Prírastok na váhe rozpúšťadla odpovedajúci rozpustenému chlór činil 3,15 g. Takto pripravený roztok chlór sa pridával do roztoku tiolu (10,3 g cyklohexyltiolu v 40 ml chloridu uhlíčitom) počas 20 minút za miešania, pričom teplota pozvoľna vystúpila z 10 °C na 35 °C. Reakčná zmes sa miešala ďalších 30 minút, pričom sa súčasne zahrievala až na teplotu varu rozpúšťadla. Reakciou vzniknutý chlorovodík sa teplom vytesnil. Po ochladení reakčnej zmesi sa roztok analyzoval plynovou chromatografiou. Tiol prešiel kvantitatívne na dicyklohexyldisulfid. Takto pripravený roztok disulfidu v  $CCl_4$  prostý chlorovodíka sa použil na prípravu sulfenylchloridu.

#### Príklad 5:

Z výsledkov reakčnej zmesi pripravenej podľa postupu uvedenom v príklade 4 sa odobrala časť roztoku, obsahujúca 4,75 g dicyklohexyldisulfidu v 20 ml  $CCl_4$  a tento roztok sa ochladil na teplotu -10 °C. Do roztoku dicyklohexyldisulfidu prostého chlorovodíka a ochladeného pri uvedenej teplote sa prikľapával za miešania roztok chlór v chloride uhlíčitom (1,7 g bolo rozpustené v 15,4 g chloridu uhlíčitom). Rýchlosť pridávania rozpúšťadla s chlór do roztoku dicyklohexyldisulfidu sa určovala tak, aby teplota reakčnej zmesi nepresiahla -5 °C. Na záver pridávania chlór sa teplota nechala pozvoľna vystúpiť na +5 °C. Doba pridávania roztoku chlór bola 20 minút, doba doreagovania 15 minút. Teplota reakčnej zmesi počas doreagovania sa udržiavala v teplotnom rozmedzí 0 až +5 °C. Modifikovanou morfolínovou metódou sa zistilo, že uvedeným postupom sa pripravil cyklohexylsulfenylchlorid prostý chlorovodíka v 96 % výťažku.

## Príklad 6:

Z výslednej reakčnej zmesi pripravenej podľa postupu uvedenom v príklade 3 sa odoberala časť roztoku, obsahujúca 5 g difenyldisulfidu v 18 ml  $\text{CCl}_4$ . Tento roztok sa ochladil na teplotu  $-5^\circ\text{C}$  a za miešania sa pridával po kvapkách roztoku chlór v chloride uhličitom (13,22 g roztoku obsahovalo 1,39 g  $\text{Cl}_2$ ). Počas pridávania teplota pozvoľna vystúpila na  $10^\circ\text{C}$ , doba pridávania bola 15 minút a ďalších 15 minút sa reakčná zmes miešala pri teplote miestnosti. Pripravený červenooranžový roztok sa analyzoval filtračnou metódou a zistilo sa 10,42 % hmotnostných fenylsulfenylchloridu. Teoretický obsah fenylsulfenylchloridu v % hmotnostných bol 10,45. Uvedeným postupom sa pripravil fenylsulfenylchlorid prostý chlorovodíka v teoretickom výťažku.

## Príklad 7:

11 g tiofenolu sa rozpustilo v 70 ml n-pentánu. Do tohto roztoku sa pridával počas 5 minút za intenzívneho miešania suchý plyný chlór. Prírastok na váhe reakčnej zmesi odpovedajúci pridanému  $\text{Cl}_2$  bol 3,6 g. Teplota reakčnej zmesi počas pridávania  $\text{Cl}_2$  vystúpila na  $38^\circ\text{C}$ . Ďalej sa roztok vyhrial na teplotu varu rozpúšťadla. Reakciou vzniknutý chlorovodík sa teplom vytlačil. Analýzou, metódou plynovej chromatografie, sa zistila 100 % premena tiofenolu na difenyldisulfid.

## Príklad 8:

Pretože počas rýchleho pridávania plyného

chlóru (príklad 7) dochádzalo k strhávaniu častíc rozpúšťadla prechádzajúcim chlorovodíkom, v ďalšom pokuse sa predĺžila doba dávkovania až na 5 h. 11 g tiofenolu sa rozpustilo v 70 ml benzínu (frakcia 150 až  $200^\circ\text{C}$ ). Do roztoku sa začal pridávať suchý plyný chlór. Pridalo sa 3,6 g chlór počas 5 h. Teplota reakčnej zmesi pozvoľne vystúpila z 23 na  $25^\circ\text{C}$ . Chlorovodík unikol už v procese oxidácie tiolu na disulfid. Zbytkové množstvo chlorovodíka sa odstránilo z reakčnej zmesi vyhriatím roztoku na  $100^\circ\text{C}$ . Pri uvedenej teplote sa roztok udržiaval 15 minút, ďalej sa ochladil a zistilo sa analýzou 99,5 % stupeň premeny tiolu na difenyldisulfid. Ďalej sa uvedený roztok použil na prípravu fenylsulfenylchloridu podľa postupu uvedeného v príklade 6, pričom chlorácia sa uskutočnila v prostredí benzínu (frakcia 150 až  $200^\circ\text{C}$ ) plyným chlór. Konverzia difenyldisulfidu na fenylsulfenylchlorid bola 93 %.

## Príklad 9:

Počas oxidácie tiofenolu chlór v prostredí benzínu (príklad 8), unikol z reakčnej zmesi chlorovodík, ktorý prechádzal vodným chladičom, kde čiastočne došlo k odlúčeniu kvapôčiek rozpúšťadla. Pary sa ďalej zavádzali cez fritu do banky s 40 ml  $\text{H}_2\text{O}$ . Po ukončení oxidácie tiolu chlór sa vodný roztok  $\text{HCl}$  ochladil a stanovila sa 9,3 % koncentrácia  $\text{HCl}$  vo vode. Po 48 h. sa na povrchu roztoku  $\text{HCl}$  objavil veľmi jemný prstenec organického rozpúšťadla, ktorý sa v oddeľovacom lieviku oddelil od roztoku kyseliny chlorovodíkovej.

## PREDMET VYNÁLEZU

1. Spôsob výroby cyklických a aromatických sulfenylchloridov bez chlorovodíka obecného vzorca  $\text{R-S-Cl}$

kde R je cyklohexyl, alebo fenyl, vyznačujúci sa tým, že sa suchý plyný chlór, alebo chlór rozpustený v nepolárnom rozpúšťadle pridáva po dobu 5 až 120 minút pri teplote  $-15$  až  $+30^\circ\text{C}$  do roztoku cyklohexyltiolu, alebo do roztoku tiofenolu, ktorý je rozpustený v nepolárnom rozpúšťadle, pričom mólový pomer tiolu ku chlór je 2 : 1,0 až 1,3, chlorovodík sa odstráni a opäť sa pridáva suchý plyný chlór, s výhodou chlór rozpustený v nepolárnom rozpúšťadle, pri teplote  $-15$  až  $+25^\circ\text{C}$  po dobu 5 až 60 minút výhodne 5 až 60 minút výhodne 5 až 30 minút, v mólovom pomere disulfidu ku chlór 1,0 : 1,0 až 1,1.

2. Spôsob podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že sa chlorovodík odstráni z roztoku disulfidu, výhodne vyvarením pri normálnom alebo zníženom tlaku, alebo prefukovaním inertným plynom, pričom sa z unikajúcich plynov adsorbuje chlorovodík vo vode na 10 až 40 % kyselinu soľnú, z ktorej sa po ochladení na 0 až  $30^\circ\text{C}$  oddelí nerozpustené nepolárne rozpúšťadlo, ktoré sa po zbavení vody známymi spôsobmi vracia do produkcie.

3. Spôsob podľa bodu 1 a 2, vyznačujúci sa tým, že ako nepolárne rozpúšťadlo pre rozpúšťanie chlór,

tiolu prípadne disulfidu sa použije aromatický, alifatický, alifaticky nasýtený, alebo chlorovaný uhľovodík, s výhodou chlorid uhličitý a perchlór-etylén.

4. Spôsob podľa bodu 1, 2 a 3, vyznačujúci sa tým, že sa použije pre rozpúšťanie chlór a tiolu, prípadne chlór a disulfidu rovnaké rozpúšťadlá.

5. Spôsob podľa bodu 1 až 4, vyznačujúci sa tým, že sa pri príprave cyklického disulfidu pridá chlór spôsobom vyznačeným v bode 1 do roztoku tiolu, výhodne v mólovom pomere tiolu ku chlór 2,0 : 1,0 až 1,2 a pri príprave aromatického disulfidu v mólovom pomere tiolu ku chlór 2,0 : 1,0.

6. Spôsob podľa bodu 1 až 5, vyznačujúci sa tým, že sa pri príprave cyklického alebo aromatického disulfidu pridá chlór do roztoku tiolu, výhodne v rozmedzí teplôt  $-5$  až  $+30^\circ\text{C}$ .

7. Spôsob podľa bodu 1 až 6, vyznačujúci sa tým, že sa pri príprave cyklického i aromatického sulfenylchloridu pridá chlór do roztoku disulfidu prostého chlorovodíka, výhodne v mólovom pomere disulfidu ku chlór 1 : 1.

8. Spôsob podľa bodu 1 až 7, vyznačujúci sa tým, že sa pri príprave cyklického sulfenylchloridu pridá chlór do roztoku disulfidu prostého chlorovodíka, výhodne v rozmedzí teplôt  $-15$  až  $+5^\circ\text{C}$  a pri príprave aromatického disulfidu v rozmedzí teplôt  $-5$  až  $+25^\circ\text{C}$ .