



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 12.IV.1966 (P 113 983)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 8.III.1968

Kl. 12 o, 23/03

MKP C 07 c

CZYTELNIKA
UKD

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

147/06

Twórca wynalazku: dr inż. Stanisław Stefaniak

Właściciel patentu: Zakłady Chemiczne w Bydgoszczy Przedsiębiorstwo
Państwowe, Bydgoszcz (Polska)

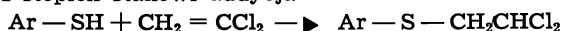
Sposób wytwarzania β,β -dwuchloroetyloarylosulfonów

1

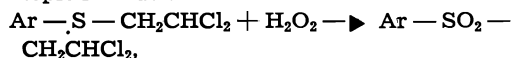
Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania β,β -dwuchloroetyloarylosulfonów.

Znany sposób wytwarzania β,β -dwuchloroetyloarylosulfonów polega na stosowaniu jako produktu wyjściowego arylomerkaptanów. Według I. Am. Chem. Soc. [78, (1956) 2743—2759] proces ten jest dwustopniowy.

I stopień stanowi addycja



II stopień — utlenianie



przy czym Ar oznacza resztę arylową.

Stadium addycji (I) przebiega w obecności metalicznego sodu oraz dwufenyloaminy w środowisku absolutnego alkoholu. Reakcję prowadzi się w ciągu 24 godzin w temperaturze 50°C. Drugi stopień procesu — utlenianie prowadzi się w środowisku lodowatego kwasu octowego.

Wadą tego sposobu jest jego skomplikowany pod względem technologicznym przebieg, bardzo niska wydajność oraz niebezpieczeństwo pracy przy stosowaniu metalicznego sodu i alkoholu absolutnego.

Dodatkową niedogodnością procesu jest konieczność stosowania bezwodnych arylomerkaptanów.

Stwierdzono, że można otrzymywać β,β -dwuchloroetyloarylosulfony drogą bezpośredniej addycji arylsulfochlorków z chlorkiem winylu w obec-

2

ności katalizatorów typu Friedel—Craftsa, jak chlorek glinu, chlorek żelazowy, chlorek cynku, chlorek boru.

Według wynalazku chlorek winylu wprowadza się do mieszaniny arylsulfochlorków i katalizatora typu Friedel—Craftsa, w środowisku organicznych rozpuszczalników takich jak czterochlorek węgla, dwuchloroetan, czterochloroetan, eter itp. lub w nieobecności rozpuszczalnika.

W przypadku ciekłych arylsulfochlorków np. benzenosulfochloroku, proces prowadzi się w środowisku arylsulfochloroku, który stosuje się w nadmiarze wynoszącym 10—15% i odgrywa równocześnie rolę rozpuszczalnika.

W wypadku arylsulfochlorków stałych takich jak p-toluenosulfochlorok lepsze wyniki uzyskuje się rozcieńczając reakcyjną masę niewielką ilością rozpuszczalnika, który pod koniec procesu addycji oddestylowuje się.

Wytwarzanie β,β -dwuchloroetyloarylosulfonów sposobem według wynalazku przebiega z wydzielaniem znacznych ilości ciepła. Reakcja przyłączenia rozpoczyna się już najczęściej przy temperaturze pokojowej. W pierwszym etapie procesu otrzymuje się temperaturę w granicach 30—45°C, a pod koniec temperaturę ustala się na 60—65°C. Przeprowadzenie tego procesu przy temperaturach wyższych daje produkt o niższej czystości. Katalizator stosuje się w ilości nie przekraczającej

1 mola w przeliczeniu na 1 mol arylosulfochlorku. β,β -dwuchloroetyloarylosulfony wydzielają się przez wylanie masy reakcyjnej na mieszaninę wody z lodem. Techniczne β,β -dwuchloroetyloarylosulfony dodatkowo oczyszcza się przez przekrystalizowanie ich z alkoholu. Czas addycji uzależniony jest od sposobu rozprawiania chlorku winylu w reakcyjnej mieszaninie oraz rodzaju zastosowanej aparatury. Nie przekracza on zwykle 4–7 godzin.

Zaletą stosowania tego sposobu syntezy β,β -dwuchloroetyloarylosulfonów, jest wysoka wydajność około 70% w przeliczeniu na zużyty arylosulfochlorek oraz prosty i bezpieczny przebieg procesu.

β,β -dwuchloroetyloarylosulfony znajdują zastosowanie jako półprodukty w syntezie barwników, środków owadobójczych, preparatów farmaceutycznych, środków piorących oraz w innych dziedzinach przemysłu chemicznego.

Przykład I. Do 176,5 g benzenosulfochlorku przy stałym mieszaniną dodaje się porcjami 120 g bezwodnego chlorku glinu, utrzymując temperaturę w granicach 15–20°C. Po dodaniu całej ilości chlorku glinu, miesza się całość jeszcze 20–30 minut, po czym wprowadza pod powierzchnię reakcyjnej mieszaniny chlorek winylu. Temperatura reakcyjnej masy samorzutnie zaczyna wzrastać. Regulując odpowiednio dopływ chlorku winylu, lub stosując przeponowe chłodzenie wodą, wzrost temperatury ustala się tak aby jej przyrost w ciągu godziny wynosił 10–15°C. Następnie podgrzewa się masę reakcyjną od 50–55°C i utrzymuje w ciągu około 2,5 godziny do zakończenia reakcji. Po zakończeniu procesu masę reakcyjną studzi się do temperatury około 30°C i wlewa mieszając na mieszaninę wody z lodem. Wydziela się żółto-oranżowy osad β,β -dwuchloroetylofenylosulfonu, który filtruje się, przemywa wodą i suszy.

Otrzymany β,β -dwuchloroetylofenylosulfon topnieje w temperaturze 86–88°C. Analogicznie produkt otrzymuje się stosując w miejsce chlorku glinu, fluorek boru i chlorek cynku jednak z mniejszą wydajnością.

Przykład II. Do mieszaniny 176,5 g benzenosulfochlorku oraz 130 g bezwodnego chlorku żelazowego wprowadza się w temperaturze 40–65°C w ciągu około 3 godzin chlorek winylu w ilości 90–120 g. Po zakończeniu reakcji, produkt reakcji wydziela się analogicznie jak w przykładzie I. Otrzymany β,β -dwuchloroetylofenylosulfon topnieje w temperaturze 86–9°C.

Przykład III. Do roztworu 190,5 g p-toluenosulfochlorku w 300 ml czterochlorku węgla w temperaturze 30–40°C, wprowadza się 125 g bezwodnego chlorku glinu. Następnie temperaturę podnosi się do 50–60°C i wprowadza w ciągu około 3 godzin chlorek winylu. Pod koniec reakcji temperaturę ustala się na 65–7°C, prowadząc równocześnie reakcję i destylację czterochlorku węgla. Po zakończeniu reakcji i oddestylowaniu

całej ilości czterochlorku węgla, masę studzi się do temperatury 30–40°C i wylewa na mieszaninę wody z lodem. Osad β,β -dwuchloroetylo-4-metylofenylosulfonu filtruje się, przemywa wodą, następnie niewielką ilością oziębionego alkoholu i suszy. Otrzymany produkt topnieje w temperaturze 76–9°C.

Przykład IV. Do mieszaniny 206,5 g p-metoksybenzenosulfochlorku oraz 200 ml czterochlorku węgla wprowadza się porcjami przy pracującym mieszadle, w temperaturze 15–20°C i 125 g bezwodnego chlorku glinu. Po zakończeniu załadunku miesza się 15 minut, po czym wprowadza chlorek winylu. Temperaturę reakcji ustala się na 40–44°C i utrzymuje na tym poziomie do zakończenia procesu. Czas reakcji addycji wynosi 1,5–2 godzin. Wydzielenie produktu reakcji przeprowadza się analogicznie jak w przykładzie III. Otrzymany β,β -dwuchloroetylo-4-metoksyfenylosulfon topnieje w temperaturze 78–80°C.

Przykład V. Do roztworu 225 g 3-chloro-4-metylobenzenosulfochlorku w 100 ml czterochloroetanu dodaje się porcjami przy pracującym mieszadle, 128 g bezwodnego chlorku glinu, w temperaturze 20–30°C. Następnie wprowadza się w ciągu kilku godzin, pod powierzchnię masy reakcyjnej chlorek winylu. Temperaturę reakcji w ciągu jednej godziny podnosi do 55–60°C i utrzymuje na tym poziomie do zakończenia reakcji. W końcowej fazie procesu rozpoczyna się oddestylowanie czterochloroetanu. Wydzielenie produktu reakcji przeprowadza się analogicznie jak w przykładzie III. Otrzymany β,β -dwuchloroetylo-3-chloro-4-metylofenylosulfon topnieje w temperaturze 100–102°C.

Przykład VI. Do roztworu 204,5 g 2,4-dwumetylobenzenosulfochlorku w 50 ml czterochlorku węgla dodaje się porcjami 125 g bezwodnego chlorku glinu. Następnie w ciągu 1–2 godzin w temperaturze 30–50°C wprowadza się pod powierzchnię reakcyjnej masy chlorek winylu. Po zakończeniu reakcji i oddestylowaniu czterochlorku węgla wydziela się analogicznie jak w przykładzie III β,β -dwuchloroetylo-2,4-dwumetylofenylosulfon, który topnieje w temperaturze 52–53°C.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania β,β -dwuchloroetyloarylosulfonów, **znamienny tym**, że arylosulfochlorek poddaje się addycji z chlorkiem winylu w obecności katalizatorów typu Friedel—Craftsa takich jak chlorek glinu, chlorek żelazowy, fluorek boru lub chlorek cynku w środowisku organicznych rozpuszczalników jak czterochlorek węgla, dwuchloroetan, czterochloroetan ewentualnie w środowisku arylosulfochlorku stosowanego w nieznacznym nadmiarze w temperaturze 30–65°C.
2. Sposób według zastr. 1 **znamienny tym**, że katalizator stosuje się w ilości nieprzekraczającej 1 mola w przeliczeniu na mol arylosulfochlorku.