

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

74672

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

Kl. 12q,26

Zgłoszono: 30.12.1971 (P. 152593)

Pierwszeństwo: _____

MKP C07d 63/14

Zgłoszenie ogłoszono: 30.05.1973

Opis patentowy opublikowano: 14.02.1975

CZYTELNICIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej 19-0-61

Twórcy wynalazku: Jerzy Wielgat, Ryszard Koliński, Zbigniew Domagała

Uprawniony z patentu tymczasowego: Polska Akademia Nauk (Instytut
Chemii Organicznej), Warszawa
(Polska)

Sposób wytwarzania ośmiochlorotiolanu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania ośmiochlorotiolanu przez chlorowanie tiofenu lub czterochlorotiofenu wobec katalizatora.

Znana metoda syntezy ośmiochlorotiolanu polega na chlorowaniu powyższych związków wobec jodu jako katalizatora, w temperaturze 0—160°C pod normalnym ciśnieniem. Wadą tej metody jest konieczność stosowania dużych ilości kosztownego jodu (0,25—1,0 mola na 1 mol tiofenu) oraz dużych ilości chloroformu bądź czterochlororku węgla jako rozpuszczalników. Nieco mniejsze ilości jodu były używane w procesie chlorowania czterochlorotiofenu pod ciśnieniem, jednak metoda ta wymaga stosowania dużych ilości czterochlororku węgla.

Celem wynalazku jest opracowanie takich warunków procesu chlorowania tiofenu lub czterochlorotiofenu, które umożliwiają uniknięcie wyżej wspomnianych niedogodności.

Stwierdzono, że cel ten osiąga się, jeżeli do chlorowania tiofenu lub czterochlorotiofenu chlorem gazowym, stosuje się jako katalizator siarkę elementarną lub chlorek siarki lub dwuchlorek siarki, bądź ich mieszaninę, a proces chlorowania prowadzi się pod zwiększonym ciśnieniem.

Sposobem według wynalazku uzyskuje się wysoką wydajność ośmiochlorotiolanu (około 70%). Znaczną dogodnością tego procesu jest uniknięcie konieczności stosowania rozpuszczalnika, co znacznie obniża koszt produkcji. Chlorowanie zachodzi pod ciśnieniem autogennym w temperaturze 80—100°C. W celu

2

uniknięcia, w warunkach laboratoryjnych lub półtechnicznych, stałego doprowadzania potrzebnej ilości Cl_2 do mieszaniny reakcyjnej znajdującej się pod ciśnieniem autogennym rzędu 30 atm, korzystnie jest wprowadzić do autoklawu całą potrzebną do reakcji porcję chloru i skroplić, co pozwala wyeliminować w tych warunkach kłopotliwe dozowanie poprzez układ manometrów i wag.

Sposób według wynalazku przedstawiony jest w niżej podanych przykładach, które nie ograniczają jego zakresu.

Przykład I. 21 g (0,25 mola) tiofenu chlorowano wstępnie przepuszczając gazowy chlor z butli do zaniku reakcji egzotermicznej. Produkt przelewano do autoklawu stalowego o pojemności 0,25 l i dodawano 6 g siarki. Autoklaw oziębiany do -40°C i skroplono w nim 88,7 g chloru. Zawartość autoklawu ogrzewano w temperaturze 80°C w ciągu 9 godzin pod ciśnieniem autogennym około 30 atm. Po ostygnięciu reaktora oddestylowano pod zmniejszonym ciśnieniem chlorki siarki. Z pozostałości po destylacji odsączono stały produkt w ilości 74 g (82% wydajności teoretycznej w stosunku do użytego tiofenu). Przesącz zawiera niżej schlorowane pochodne tiofenu i może być schlorowany wyczerpująco w następnej szarży. Po jednokrotnej krystalizacji surowego produktu z etanolu otrzymano ośmiochlorotiolem o temperaturze topnienia $214\text{—}216^\circ\text{C}$.

Analiza: dla wzoru $\text{C}_4\text{Cl}_8\text{S}$ (363,76)

Obliczono: 77,99% Cl;

Otrzymano: 77,80% Cl,
78,10% Cl.

Przykład II. W stalowym autoklawie o pojemności 0,25 l umieszczono 22 g (0,1 mola) czterochlorotiofenu i 5 g siarki. Autoklaw ochłodzono do temperatury -40°C i skroplono w nim 50 g chloru. Zawartość autoklawu ogrzewano w ciągu 6 godzin w temperaturze 100°C . Produkt reakcji przerabiano i krystalizowano, jak w przykładzie I. Otrzymano 22 g (61% wydajności teoretycznej) ośmiochlorotio-

lanu o temperaturze topnienia $218-219^{\circ}\text{C}$.
Przykład III. 25 g (0,3 mola) tiofenu chlorowano wstępnie gazowym chlorem do zaniku reakcji egzotermicznej. Produkt przelano do autoklawu stalowego, w którym umieszczono uprzednio mieszaninę 3 ml S_2Cl_2 , 2 ml SCl_2 i 2 g siarki, a następnie po oziębieniu, skroplono 100 g chloru. Zawartość

autoklawu ogrzewano w ciągu 8 godzin w temperaturze $80-100^{\circ}\text{C}$. Produkt reakcji przerabiano i krystalizowano, jak w przykładzie 1. Otrzymano 74 g surowego (68% wydajności teoretycznej) ośmiochlorotiofenu. Temperatura topnienia $216-218^{\circ}\text{C}$ po krystalizacji z etanolu.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania ośmiochlorotiofenu przez chlorowanie tiofenu lub czterochlorotiofenu chlorem gazowym w obecności katalizatora, **znamienny tym**, że jako katalizator stosuje się siarkę elementarną, chlorek siarki lub dwuchlorek siarki, bądź ich mieszaninę, a proces chlorowania prowadzi się pod zwiększonym ciśnieniem.