



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

198 080

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené 01 11 78

(21) FV 7123-78

(51) Int. Cl.³ C 07 D 209/48

(40) Zverejnené 31 08 79

(45) Vydané 01 6 82

(75)

Autor vynálezu POÓR RÓBERT ing. CSc., BRATISLAVA

(54) Spôsob výroby N-/cyklohexyltio/ftalimidu

Vynález sa týka spôsobu výroby N-/cyklohexyltio/ftalimidu reakciou ftalimidu draselného, dicyklohexyldisulfidu a chlór-
ru.

Známe spôsoby syntézy tejto látky vychádzajú z cyklohexyltiolu a ftalimidu, pričom sa v prvom stupni pripraví cyklohexylsulfenylchlorid chloráciou cyklohexyltiolu a v druhom stupni sa cyklohexylsulfenylchlorid kondenzuje ftalimidom v prítomnosti organickej bázy.

Podľa československého autorského osvedčenia 178735 sa pripravuje N-/cyklohexyltio/-ftalimid reakciou draselnej soli ftalimidu so sulfenylchloridom v mólovom pomere 1 až 1,8 ku 1, bez použitia organickej bázy.

Nevýhodou oboch postupov je, že sa výroba N-/cyklohexyltio/ftalimidu uskutočňuje v dvoch stupňoch, kde v prvom sa z cyklohexyltiolu chloráciou pripraví cyklohexylsulfenylchlorid a v druhom stupni sa kondenzuje ftalimidom draselným.

Vážnym problémom pri príprave cyklohexylsulfenylchloridu je presné dávkovanie chlóru do roztoku cyklohexyltiolu.

Ak sa pridá menej ako 1 mol chlóru voči 1 molu tiolu, zostáva v reakčnej zmesi vedľa cyklohexylsulfenylchloridu i dicyklohexyldisulfid, pri prebytočnom dávkovaní chlóru dochádza spravidla k následnej chlorácii cyklohexylsulfenylchloridu.

Ďalšou nevýhodou je, že cyklohexylsulfenylchlorid sa musí pripravovať pri teplotách -5 až 0 °C z dôvodov malej stability.

Podľa AO č. 191385 sa pri výrobe N-/cyklohexyltio/ftalimidu pripraví cyklohexylsulfenylchlorid priamo v prostredí ftalimidu draselného, čo umožňuje okamžitú reakciu medzi ftalimidom draselným a cyklohexylsulfenylchloridom.

Výrobný postup sa realizuje tak, že sa do roztoku dicyklohexyldisulfidu v nepolárnom rozpúšťadle, napr. v chloride uhličitom pridá tuhý ftalimid draselný, alebo jeho suspenzia v nepolárnom rozpúšťadle napr. v chloride uhličitom a po dokonalom rozmiešaní sa do tejto zmesi začne pridávať chlór vo forme roztoku v nepolárnom rozpúšťadle, pričom za intenzívneho miešania reakčnej zmesi dochádza k okamžitej reakcii medzi dicyklohexyldisulfidom a chlórrom za vzniku cyklohexylsulfenylchloridu, ktorý vzápätí reaguje s prítomným suspenzovaným ftalimidom draselným za vzniku N-/cyklohexyltio/ftalimidu a KCl.

Možnosť využitia uvedeného postupu je hlavne v diskontinuálnom procese výroby N-/cyklohexyltio/ftalimidu.

Nevýhody doposiaľ uvádzaných postupov odstraňuje spôsob podľa vynálezu, ktorého podstatou je, že sa do suspenzie ftalimidu draselného o koncentrácii 3 až 20 % hmot. v nepolárnom rozpúšťadle za intenzívneho miešania pridáva dicyklohexyldisulfid, alebo roztok dicyklohexyldisulfidu v nepolárnom rozpúšťadle 5 až 60%-ný v mólovom pomere disulfidu k ftalimidu draselnému 1 ku 2, a súčasne sa do suspenzie pridáva i chlór alebo roztok chlóru v nepolárnom rozpúšťadle v mólovom pomere chlóru k dicyklohexyldisulfidu 1,0 ku 1,0 až 1,05, pričom rýchlosť dávkovania oboch zložiek sa volí tak, aby teplota reakčnej zmesi neprevýšila 40 °C, a ďalej sa ponechá reakčná zmes doreagovať za miešania pri teplote 20 až 40 °C počas 20 až 240 minút. Ako nepolárne rozpúšťadlo sa pre prípravu suspenzie ftalimidu draselného, roztoku dicyklohexyldisulfidu i roztoku chlóru používa chlorid uhličitý, perchloretylén, n-heptán, frakcie benzínu. Koncentrácia ftalimidu draselného v suspenzii je 3 až 20 % hmot., výhodne 5 až 12 %. Roztok dicyklohexyldisulfidu sa pridáva pri teplote 20 °C. Vedľa pridávania dicyklohexyldisulfidu sa pridáva i chlór buď plynný alebo výhodnejšie

198 080

vo forme roztoku v nepolárnom rozpúšťadle. Je výhodné pridávať roztok chlóru, ktorého teplota je 0°C . Reakčná zmes doreaguje po ukončení dávkovania pri teplote 20 až 40°C počas 20 až 240 minút, výhodne pri teplote 28 až 35°C počas 30 až 120 minút.

Dôležitým predpokladom úspešného prevedenia postupu je, aby sa dávkovanie chlóru do suspenzie ftalimidu uskutočnilo až po nadávkovaní časti dicyklohexyldisulfidu cca 10% hmot. z celkového množstva, pričom sa proces musí viesť tak, aby v reakčnej sústave bol neustále prebytok dicyklohexyldisulfidu voči pridávanému chlóru. Až po ukončení pridávania dicyklohexyldisulfidu sa postupne dodáva i chlór v mol. pomere 1 ku 1 .

Výhodou postupu je, že sa pripraví pri výrobe N-/cyklohexyltio/ftalimidu cyklohexylsulfenylchlorid priamo v prostredí ftalimidu draselného, čo umožňuje okamžitú reakciu medzi ftalimidom draselným a cyklohexylsulfenylchloridom.

Výhodou postupu podľa predmetu vynálezu oproti AO č. 191385 je, že sa do suspenzie ftalimidu draselného pridáva roztok dicyklohexyldisulfidu, prípadne priamo dicyklohexyldisulfid, čím sa znížili objemy používaných rozpúšťadiel a zvýšili sa koncentrácie reagujúcich zložiek pri výrobe N-/cyklohexyltio/ftalimidu.

Ak sa postupovalo podľa AO č. 191385, koncentrácia dicyklohexyldisulfidu v náse ne-presiahla 10% hmot. Ak sa postupuje spôsobom podľa vynálezu, možno do suspenzie ftalimidu draselného pridávať výhodne koncentrované roztoky dicyklohexyldisulfidu 30 až 60% hmot. prípadne priamo dicyklohexyldisulfid, čím sa značne zmenší objem používaných rozpúšťadiel, a tým i nároky na veľkosť zariadenia.

Výhodou postupu podľa vynálezu je, že na základe zníženia objemu rozpúšťadiel pri dávkovaní disulfidu sa môže zväčšiť objem rozpúšťadla a zníži sa koncentrácia suspenzie ftalimidu draselného a zvýši sa rozpustnosť ftalimidu draselného.

Z hľadiska exotermického prejavu reakcie je výhodné dávkovať chlór vo forme roztoku.

Ak koncentrácia dicyklohexyldisulfidu v reakčnej zmesi presiahne 10% hmot., je výhodné počas pridávania 10 až 15% -ného roztoku chlóru reakčnú zmes chladiť, aby sa teplota počas kondenzácie pohybovala v rozmedzí $+5$ až $+40^{\circ}\text{C}$. Alebo je možné znížiť reakčnú rýchlosť dávkovania dicyklohexyldisulfidu i chlóru tak, že teplota reakčnej zmesi nepresiahne 40°C .

Ďalšou výhodou postupu podľa vynálezu je, že možno uskutočniť kondenzáciu striedavým pridávaním roztoku dicyklohexyldisulfidu a chlóru do suspenzie, a tento postup možno zopakovať niekoľkokrát až do dosiahnutia mol. pomeru disulfidu a ftalimidu draselného 1 ku 2 , čo má niekoľko výhod.

Jednou z nich je, že možno dávkovaním jednotlivých komponent regulovať teplotu v reakčnom systéme a súčasne sa priebežne, presne reguluje dávkovanie disulfidu i chlóru v príslušných mólových pomeroch.

Výhodou postupu je, že v štádiu izolácie produktu, po skončení kondenzácie a odstránení nezreagovaných surovín v dôsledku používania koncentrovanejších roztokov reagujúcich zložiek sa zmenšil objem rozpúšťadla pri zahusťovaní produktu z roztoku.

Ďalšou výhodou postupu je, že sa môže uskutočniť kontinuálne, pričom sa dávkuje ftalimid draselný, dicyklohexyldisulfid i chlór v príslušných mólových pomeroch takou

rýchlostou, aby teplota reakčnej zmesi neprevýšila 40 °C a ďalej reakčná zmes doreaguje v ďalších reakčných nádobách, odkiaľ sa vedie na izoláciu produktu.

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

Možnosť využitia vynálezu je pri výrobe N-/cyklohexyltio/ftalimidu.

Príklad 1

Do päťhrdlej banky opatrenej KPG miešadlom, teplomerom, chladičom a dvomi prikvapávacími lievikmi sa nadávkovalo 203,5 g suspenzie ftalimidu draselného 18,5 g /0,1 mol/ a 185 g chloridu uhličitého. Po dokonalom rozmiešaní sa začal pridávať do tejto suspenzie, za miešania pri teplote 20 °C roztok dicyklohexyldisulfidu, obsahujúci 11,6 g 0,05 mólu v 66 g chloridu uhličitého a vzápätí po pridaní cca 10 % z celkového množstva disulfidu sa začal pridávať roztok chlóru v chloride uhličitom chladený na 0 °C až + 5 °C obsahujúci 3,6 g chlóru v 15 g chloridu uhličitom. Rýchlosť dávkovania sa regulovala tak, aby v reakčnej zmesi bol v prebytku dicyklohexyldisulfid voči pridávanému chlóru. Počas pridávania teplota v reakčnej zmesi postupne vystúpila až na 38 až 39 °C. Po ukončení dávkovania reakčná zmes doreagovala pri teplote 20 °C počas 180 minút. Po odstránení reakciou vznikajúceho chloridu draselného sa filtrát zahustil a zrážal prebytkom benzínu. Filtráciou produktu a vysušením sa získalo 23,75 g N-/cyklohexyltio/ftalimidu o t.t. 90 až 93 °C. Konverzia dicyklohexyldisulfidu na N-/cyklohexyltio/ftalimid je 91%-ná.

Príklad 2

Do banky popísanej v príklade 1 sa navážilo 18,5 g /0,1 mólu/ ftalimidu draselného a pridalo sa 251,5 g chloridu uhličitého. Suspenzia sa miešala 20 minút pri teplote miestnosti. Potom sa začal prikvapávať dicyklohexyldisulfid /11,6 g 0,05 mol/ za neustáleho miešania zmesi a súčasne sa začal pridávať i roztok chlóru v chloride uhličitom /3,6 g 0,05 mól chlóru v 17 g CCl₄/ . Rýchlosť dávkovania sa regulovala tak, aby v reakčnej zmesi bol v prebytku dicyklohexyldisulfid voči pridávanému chlóru. Teplota reakčnej zmesi vystúpila na 40 °C. Po ukončení dávkovania dvoch komponent sa reakčná zmes miešala ešte 240 minút pri teplote 20 °C. Izolácia produktu sa uskutočnila obdobne ako v príklade 1. Získalo sa 24 g N-/cyklohexyltio/ftalimidu o t.t. 90 až 92 °C, čo je temer 92%-ný výťažok.

Príklad 3

Obdobne ako v príklade 1 a 2 sa do banky navážilo 18,5 g /0,1 mol/ ftalimidu draselného a pridalo sa 105 g chloridu uhličitého. Suspenzia sa dokonale rozmiešala a začal sa pridávať 43%-ný roztok dicyklohexyldisulfidu obsahujúci 11,75 g dicyklohexyldisulfidu. Pridalo sa 20 % z celkového množstva roztoku disulfidu a pridávanie sa zastavilo. Ďalej sa začal pridávať roztok chlóru v chloride uhličitom /3,6 g v 35 g CCl₄/ z neho sa pridalo 20 % a ďalej sa pridávania roztoku chlóru zastavilo, teplota vystúpila na 28 °C. V ďalšom sa pokračovalo v pridávaní disulfidu a opäť chlóru. Postup sa opakoval až do nadávkovania celého množstva disulfidu i chlóru. Ďalej reakčná zmes doreagovala pri 20 °C počas 120 minút. Izoláciou sa získalo 24 g N-/cyklohexyltio/ftalimidu o t.t. 90 až 93 °C.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Spôsob výroby N-/cyklohexyltio/ftalimidu reakciou dicyklohexyldisulfidu, ftalimidu draselného a chlôru, vyznačujúci sa tým, že sa do suspenzie ftalimidu draselného o koncentrácii 3 až 20 % hmot. v nepolárnom rozpúšťadle pridáva za miešania dicyklohexyldisulfid, alebo roztok dicyklohexyldisulfidu v nepolárnom rozpúšťadle v mólovom pomere k ftalimidu draselnému 2 ku 1, a súčasne sa pridáva i chlór, alebo roztok chlôru v nepolárnom rozpúšťadle v mólovom pomere chlôru k dicyklohexyldisulfidu 1 ku 1 pri rýchlosti pridávania oboch komponentov zodpovedajúcej teplote reakčnej zmesi 40 °C, a ďalej sa ponechá reakčná zmes doreagovať za miešania pri teplote 20 až 40 °C počas 20 až 240 minút.
2. Spôsob podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že koncentrácia ftalimidu draselného v nepolárnom rozpúšťadle je 5 až 12 % hmot.
3. Spôsob podľa bodu 1 a 2, vyznačujúci sa tým, že 10 až 20%-ný roztok chlôru sa pridáva pri teplote 0 °C.
4. Spôsob podľa bodu 1 až 3 vyznačujúci sa tým, že sa pridáva 5 až 60%-ný roztok dicyklohexyldisulfidu pri teplote 20 °C.
5. Spôsob podľa bodu 1 až 4 vyznačujúci sa tým, že reakčná zmes doreaguje pri teplote 28 až 35 °C počas 30 až 120 minút.
6. Spôsob podľa bodu 1 až 5, vyznačujúci sa tým, že sa do suspenzie ftalimidu draselného striedavo pridáva dicyklohexyldisulfid a chlór.
7. Spôsob podľa bodu 1 až 5, vyznačujúci sa tým, že proces kondenzácie možno uskutočniť diskontinuálne, alebo kontinuálne.
8. Spôsob podľa bodu 1 až 7, vyznačujúci sa tým, že nepolárnym rozpúšťadlom je chlorid uhličitý, perchlóretylén.