

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

**OPIS SŁUŻBOWY
PATENTOWY**

65 452

Patent dodatkowy
do patentu

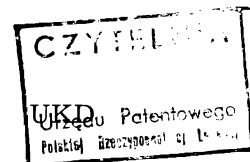
Zgłoszono: 01.III.1968 (P 125 561)

Pierwszeństwo: 02.III.1967 Niemiecka
Republika
Federalna

Opublikowano: 30.VI.1972

Kl. 12o, 23/03

MKP C07c 149/10



Współtwórcy wynalazku: Hans-Dieter Rupp, Gerhard Meyer, Helmut Mägerlein

Właściciel patentu: Glanzstoff AG, Wuppertal (Niemiecka Republika Federalna)

Sposób wytwarzania siarczku dwumetylowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania siarczku dwumetylowego. Siarczek dwumetylowy można wytwarzać różnymi znanymi sposobami, z których najbardziej typowe polegają na reakcji siarczku potasowego z chlorkiem metylu i na ogrzewaniu olejku metylogorczycznego z kwasem siarkowym.

Stwierdzono, że siarczek dwumetylowy można otrzymać z dobrą wydajnością i w bardzo czystej postaci, jeżeli tritian ogrzewa się z alkoholem metylowym w stosunku molowym 1:4 do 1:15, korzystnie od 1:7 do 1:9 w obecności mocnych kwasów albo katalizatorów Friedel-Crafts'a w temperaturze 200—400°C, korzystnie 220—350°C.

Najbardziej odpowiednimi katalizatorami są chlorowódór, kwas toluenosulfonowy, związek kompleksowy trójfluorku boru i eteru i trójchlorek glinu. Ilość zastosowanego katalizatora może wahać się od 0,05—10% wagowych w przeliczeniu na tritian.

Stosowany jako materiał wyjściowy tritian to pierścieniowy trójmeryczny tioformaldehyd, który otrzymuje się między innymi przy przedzeniu wiskozy w kąpeli przedziałniczej zawierającej formaldehyd.

Sposób według wynalazku prowadzi się celowo w autoklawie pod podwyższonym ciśnieniem. Powstający siarczek metylowy ewentualnie po dodaniu małej ilości wody oddestylowuje się bezpo-

2

średnio z autoklawu. Ciśnienie nie jest tu czynnikiem istotnym. W szczególnych przypadkach ciśnienie jest uzależnione od ilościowego składu składników reakcji i od zastosowanej temperatury.

Sposób według wynalazku jest szczególnie korzystny, ponieważ pozwala na przeprowadzenie tritianu, praktycznie nieużytecznego produktu ubocznego występującego przy produkcji sztucznego jedwabiu, w siarczek metylowy prawie z ilościową wydajnością.

Siarczek dwumetylowy można według znanych metod w prosty sposób przeprowadzić w sulfotlenek metylu, który jest cennym rozpuszczalnikiem.

Sposób według wynalazku wyjaśniono w przytoczonych przykładach.

Przykład I. 20 g tritianu i około 50 ml alkoholu metylowego (stosunek molowy 1:8) z dodatkiem 2 g bezwodnego $AlCl_3$ ogrzewa się w autoklawie o pojemności 100 ml do temperatury 230—240°C. Po trzech godzinach ustala się ciśnienie około 200 atm. Następnie ochładza się do temperatury 100°C i rozpręża zawartość autoklawu w oziębionym odbieralniku. Analiza w ten sposób otrzymanych produktów reakcji przy zastosowaniu chromatografii gazowej wykazała wydajność siarczku metylu wynoszącą 99% wartości teoretycznej w przeliczeniu na wprowadzony tritian.

W poniższej tabelicy podano kilka przykładów,

w których proces prowadzi się według przykładu I przy zastosowaniu różnych kwasów, lub kataliza-

torów Friedel-Crafts'a zachowując warunki reakcji podane także w tej tablicy.

Tablica

Przy- kład	Stosunek molowy tritian: metanol	Katalizator	Ilość (g)	Temperatura (°C)	Ciśnienie (atm)	Czas reakcji (godz)	Wydaj- ność (% teorii)
II	1 : 8	HCl-gazowy	2	230—240	190	4	93
III	1 : 8	BF ₃ -związek eterowy	2	230—240	220	2	92
IV	1 : 8	Kwas p-tolueno-sulfonowy	2	230—240	185	3	84
V	1 : 8	AlCl ₃	0,02	270	250	3	93
VI	1 : 8	AlCl ₃	0,4	230—240	200	5	98
VII	1 : 15	AlCl ₃	0,02	270	220	6	84

Przykład VIII. 20 g tritianu i 50 ml alkoholu metylowego i 0,1 g AlCl₃ ogrzewa się w czasie 14 godzin w autoklawie o pojemności 100 ml w temperaturze 230°—240°C, przy ustaleniu się ciśnienia 170 atm. Następnie autoklaw ochładza się do temperatury 0°C, ostrożnie rozpręża pozostałe ciśnienie około 20 atm, a zawartość autoklawu z dodatkiem 100 ml wody poddaje frakcjonowanej destylacji. Otrzymuje się 26 g destylatu o temperaturze wrzenia 36—37°C, co odpowiada wydajności 96% teorii w przeliczeniu na tritian.

Przykład IX. 0,54 g tritianu i 1,25 ml metanolu oraz 54 mg AlCl₃ umieszcza się w rurze do zatapiania o pojemności 100 ml. Ogrzewa się trzy godziny do temperatury 350°C. Po zakończeniu reakcji rurę ochładza się suchym lodem (stałym CO₂) i produkt analizuje się metodą chromato-

grafii gazowej. Wydajność siarczku metylowego wynosi 94% teorii w przeliczeniu na tritian.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania siarczku dwumetylowego, **znamienny tym**, że tritian ogrzewa się z alkoholem metylowym w stosunku molowym 1:4 do 1:15 w obecności mocnych kwasów lub katalizatorów Friedel—Crafts'a w temperaturze 200° — 400°C.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w obecności 0,05—10% wagowych katalizatora w przeliczeniu na tritian.

3. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w autoklawie pod podwyższonym ciśnieniem i powstały siareczek metylowy bezpośrednio oddestylowuje się z autoklawu.