



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

266 277

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴
C 07 C 149/267

(31) PV 1124-BR.LN

(22) Prihlášené 23 02 88

(40) Zverejnené 14 03 89

(45) Vydané 13 07 90

(75)

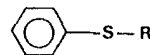
Autor vynálezu

LAČKO IVAN ing., DEVÍNSKY FERDINAND ing. CSc.,
ŠERŠEŇ FRANTIŠEK ing. CSc., BRATISLAVA

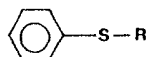
(54)

Spôsob prípravy alkylarylsulfidov

(57) Riešenie sa týka spôsobu prípravy alkyl-arylsulfidov všeobecného vzorca kde R znamená metyl až tetradecyl, izopropyl, izobutyl a sekundárny butyl reakciou aryltiolátu sodného s halogénalkánmi lineárnymi i vetvenými, kde halogén môže byť chlór, bróm, jód v prostredí vody a benzénu, za prítomnosti medzifázových katalyzátorov odvodených od N,N'-bis(alkyldimetyl)-1,6-hexándiamóniumdibromidov, kde alkyl znamená butyl až hexadecyl počas 10 až 60 min, pri teplotách 20 až 80 °C. Finálne zlúčeniny sú použiteľné ako medziprodukty v organickej syntéze pri príprave biologicky účinných zlúčenín tenzidového typu.



Vynález sa týka spôsobu prípravy alkylarylsulfidov všeobecného vzorca



kde R znamená metyl až tetradecyl, izopropyl, izobutyl a sekundárny butyl. Zlúčeniny sú použiteľné ako medziprodukty v organickej syntéze pri príprave biologicky aktívnych zlúčenín.

Je známe, že alkylarylsulfidy sa dajú pripraviť niekoľkými spôsobmi, ako je napr. substitučná bimolekulová reakcia aryltiolátu s halogénalkánmi v polárnom prostredí s priemernými výťažkami okolo 70 %, adíciou tiolov na nenasýtené zlúčeniny za prítomnosti Lewisových kyselín s výťažkami pohybujúcimi sa od 50 do 90 %, redukciou sulfónov a sulfoxidov na sulfidy vo výťažkoch do 70 % a niektorými menej používanými postupmi.

V ostatnom čase nadobúda na význame aj spôsob prípravy zlúčenín podobného typu využívajúci metódy medzifázovej katalýzy. Tak napr. 1- a 2-oktylfenylsulfid a neopentylfenylsulfid boli pripravené týmto spôsobom vo výťažkoch okolo 90 % v prostredí vody, pri teplotách 40 až 70 °C, počas 10 až 180 min za použitia tributylhexadecylfosfóniumbromidu ako medzifázového katalyzátora. Literatúra (napr. Landinin D., Angelamaria M., Rampoldi A., J. Org. Chem. 51, 3 187 (1986) uvádza, že organické monoamóniové soli, najmä pri vyšších teplotách a v bázičkom prostredí sú málo vhodné pre tento typ reakcie. V literatúre niet údajov o využití bis alebo polyamóniových solí ako medzifázových katalyzátorov pre prípravu alkylarylsulfidov.

Spôsob prípravy podľa vynálezu využíva reakciu lineárnych a rôzne vetvených halogénalkánov (halogénom je chlór, bróm, jód) s tiofenolátovým aniónom v prostredí voda - benzén za prítomnosti N,N'-bis(alkyldimetyl)-1,6-hexándiamóniumdibromidov, kde alkyl znamená butyl až hexadecyl pri teplotách 20 až 80 °C, počas 10 až 60 min za vzniku alkylfenylsulfidov vo vysokých výťažkoch. Spôsob prípravy podľa vynálezu využíva doteraz neznámu metódu prípravy alkylarylsulfidov použitím bisamóniových solí ako medzifázových katalyzátorov. Výhodou spôsobu podľa vynálezu je, že produkty vznikajú vo vysokých výťažkoch tak pri miernych reakčných podmienkach ako i pri vyšších teplotách nezávisle na tom, aký halogénderivát sa použije.

Vybrané príklady ilustrujú ale neobmedzujú metódu prípravy alkylarylsulfidov podľa vynálezu.

P r í k l a d 1

V 100 cm³ vodného roztoku hydroxidu sodného sa rozpustí 0,1 mol tiofenolu, pridá sa rovnaký objem benzénu, N,N'-bis(dodecyldimetyl)-1,6-hexándiamóniumdibromidu v množstve 0,01 mol a 0,1 mol 2-brómbutánu. Za miešania v atmosfére inertného plynu sa reakčná zmes udržiava pri 20 °C počas 60 min. Benzenová vrstva sa oddelí, premyje vodou, vysuší, benzén sa oddestiluje a produkt, ktorým je sek.butylfenylsulfid sa vákuovo predestiluje: t. v. 108 až 109 °C/1,6 kPa; n_D²⁰ = 1,543 4; R_F = 0,54 (Alufol impregnovaný silikónovým olejom, detekcia 0,1 molárnym vodným roztokom KMnO₄, vyvíjacia sústava chloroform-metanol-voda 5:15:1), výťažok 85 %.

P r í k l a d 2

Pracovný postup je ten istý ako v príklade 1 s tým rozdielom, že do reakcie sa použil namiesto 2-brómbutánu 1-brómdodekán, koncentrácia medzifázového katalyzátora bola 0,03 mol, teplota 40 °C, reakčný čas 30 min. Výťažok 1-dodecylfenylsulfidu bol 90 %; t. v. 154 až 155 °C/0,05 kPa; t. t. 32 až 33 °C; R_F = 0,16.

P r í k l a d 3

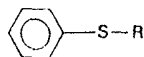
Pracovný postup je ten istý ako v príklade 1 s tým rozdielom, že do reakcie sa použil namiesto 2-brómbutánu 1-chlórbután, koncentrácia medzifázového katalyzátora 0,005 mol; teplota 80 °C; čas 15 min; výťažok 1-butyلفenyľsulfidu 91 %; t. v. 118 až 119 °C/1,3 kPa; $n_D^{20} = 1,4165$; $R_F = 0,48$.

P r í k l a d 4

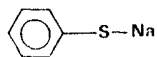
Pracovný postup je ten istý ako v príklade 1 s tým rozdielom, že do reakcie sa použil namiesto 2-brómbutánu jódmetán, koncentrácia medzifázového katalyzátora bola 0,001 mol, reakčný čas 10 min, reakčná teplota 25 °C, výťažok 94 %; t. v. fenylmetyľsulfidu bola 188 °C; $n_D^{20} = 1,5855$; $R_F = 0,60$.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob prípravy alkylaryľsulfidov všeobecného vzorca



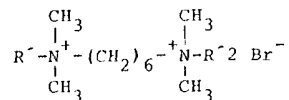
kde R znamená metyl až tetradecyl, izopropyl, izobutyl a sekundárny butyl, vyznačený tým, že sa nechá zreať aryltiolát sodný vzorca



s halogénalkánom všeobecného vzorca



kde R znamená to isté ako vyššie a X znamená chlór, bróm, jód v prostredí vody a benzénu za prítomnosti medzifázového katalyzátora N,N'-bis(alkyldimetyľ)-1,6-hexándiamóniumdibromidu všeobecného vzorca



kde R znamená butyl až hexadecyl, počas 10 až 60 minút pri teplote 20 až 80 °C.