

DEUTSCHES REICH



AUSGEGEBEN AM
8. JANUAR 1942

11 MBR 1942
L. v. d. Eigendom

1041

REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

Nr 715 846

KLASSE 12 0 GRUPPE 23 08

I 6 r 6 0 r I V d / 1 2 0

* Dr. Paul Herold, Dr. Karl Smeykal, Dr. Friedrich Asinger
und Dr. Horst Dietrich Frhr. v. d. Horst in Leuna, Kr. Merseburg, *
sind als Erfinder genannt worden.

I. G. Farbenindustrie AG. in Frankfurt, Main
Herstellung von organischen Schwefelverbindungen

Patentiert im Deutschen Reich vom 10. Juni 1938 an
Patenterteilung bekanntgemacht am 4. Dezember 1941

Es wurde gefunden, daß man auf einfache Weise neuartige, organische Schwefelverbindungen erhält, wenn man die bei der bekannten Einwirkung von Halogen und Schwefeldioxyd auf gesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe in flüssiger Phase entstehenden Schwefel, Sauerstoff und Halogen enthaltenden organischen Verbindungen mit Alkoholen oder Phenolen umsetzt.

Die bei der gleichzeitigen Einwirkung von Halogen und Schwefeldioxyd in flüssiger Phase auf gesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe entstehenden Verbindungen enthalten, gegebenenfalls neben unmittelbar an Kohlenstoff gebundenen Halogenatomen, leicht hydrolysierbare Halogenatome; sie zeigen also ähnliche Eigenschaften wie Sulfonsäurehalogenide. Die Herstellung dieser Ausgangsstoffe kann in an sich bekannter Weise derart durchgeführt werden, daß man beispielsweise Chlor und Schwefeldioxyd durch einen flüssigen, geschmolzenen oder in einem inerten Lösungs-

mittel gelösten Kohlenwasserstoff der Paraffinreihe bei gewöhnlicher oder mäßig erhöhter Temperatur leitet. Man erhält dabei Stoffe, die neben dem säurechloridartig gebundenen Chlor gegebenenfalls auch ein oder mehrere an Kohlenstoff gebundene Chloratome enthalten.

Man kann dabei auch die durch katalytische Hydrierung von Oxyden des Kohlenstoffs erhältlichen Kohlenwasserstoffgemische verwenden, wobei zweckmäßigerweise diese Kohlenwasserstoffgemische vorher durch eine Nachhydrierung von noch beigemengten sauerstoffhaltigen oder ungesättigten Verbindungen befreit werden. Ferner eignen sich Erzeugnisse, die man erhält, wenn man aus den bei der katalytischen Hydrierung von Oxyden des Kohlenstoffs erhältlichen Sauerstoffverbindungen Wasser abspaltet und die so hergestellten ungesättigten Kohlenwasserstoffe, gewünschtenfalls nach einer Polymerisation, durch Nachhydrierung in ge-

sättigte Kohlenwasserstoffe überführt. Ferner kann man von Kohlenwasserstoffen ausgehen, die durch katalytische Hydrierung von Oxyden des Kohlenstoffs unter gewöhnlichem oder mäßig erhöhtem Druck hergestellt worden sind, und die man auf andere Weise als Hydrierung, z. B. durch Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure, von sauerstoffhaltigen oder ungesättigten Bestandteilen befreit hat. Für die Umsetzung mit Alkoholen und Phenolen besonders geeignet sind ferner die säurehalogenidähnlichen Stoffe, die durch Einwirkung von Halogen und Schwefeldioxyd auf gesättigte Kohlenwasserstoffe unter Bestrahlung mit kurzwelligem Licht gewonnen sind. Solche Stoffe kann man beispielsweise erhalten, indem man flüssige gesättigte Kohlenwasserstoffe, z. B. die bei der Hydrierung von Kohlenoxyd oder Kohlen-

20 Teer oder Erdöl erhaltlichen Kohlenwasserstoffe, dieser Behandlung unterwirft. Ferner sind als Ausgangsgut geeignet die durch Umsetzung von Halogen und Schwefeldioxyd mit gasförmigen oder leicht flüchtigen gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen in einem gegen Halogen beständigen Lösemittel unter Bestrahlung mit kurzwelligem Licht in der Kälte gewonnenen aliphatischen Sulfonsäurehalogenide.

30 Als Alkohole oder Phenole, die für die Umsetzung herangezogen werden können, werden angeführt: aliphatische Alkohole, wie Methylalkohol, dessen primäre, sekundäre und tertiäre Homologen mit gerader und verzweigter Kette, Glykole, cycloaliphatische Alkohole, wie Cyclohexanol, gemischt aliphatisch-aromatische Alkohole, wie Benzylalkohol oder Phenyläthylalkohol, ferner ein- und mehrwertige Phenole, z. B. Phenol und seine

40 Homologen, ferner Naphthole und Resorcin.

Die Umsetzung kann nach einem der für die Umsetzung von Säurehalogeniden mit Alkoholen und Phenolen üblichen Verfahren ausgeführt werden. So kann man beispielsweise die erwähnten, Schwefel, Sauerstoff und Chlor enthaltenden Verbindungen mit dem Alkohol oder dem Phenol erhitzen; dabei entweicht Chlorwasserstoff. Durch Benutzung von sauren Katalysatoren, z. B. von Metallhalogeniden, wie Aluminium- oder Zinkchlorid, kann man die Chlorwasserstoffabspaltung schon bei wenig erhöhten Temperaturen herbeiführen. Ferner kann man die Umsetzung in Anwesenheit von alkalischen oder säurebindenden Stoffen, z. B. Alkali- oder Erdalkalihydroxyden oder -carbonaten, durchführen oder den alkoholischen Bestandteil in Form seines Alkoholats oder Phenolats anwenden. Bei allen Ausführungsformen kann es zweckmäßig sein, in einem die Umsetzung nicht störenden Lösemittel zu arbeiten.

Es ist vorteilhaft, bei der Umsetzung die hydroxylgruppenhaltigen Ausgangsstoffe in größerer als der berechneten Menge anzuwenden, wobei man als Grundlage für die Berechnung von dem Gehalt des anderen Ausgangsstoffs an leicht hydrolysierbarem Halogen ausgeht. Den nicht umgesetzten Anteil kann man nach beendeter Umsetzung im Falle der Verwendung von Alkoholen beispielsweise durch Destillation, im Falle der Verwendung von Phenolen auch mit Wasserdampf aus dem angesäuerten Umsetzungsgemisch oder durch Ausziehen mit kalten, verdünnten Alkalihydroxydlösungen entfernen. Für manche technische Zwecke kann man auch auf das Abtrennen der nicht umgesetzten Ausgangsstoffe verzichten.

Die neuen Verbindungen enthalten Schwefel und Sauerstoff; sie sind mehr oder weniger dickflüssige Öle oder auch feste, manchmal kristallisierte Stoffe. Sie können in 1 Mol eine, zwei oder mehr aus Schwefel und Sauerstoff bestehende Gruppen enthalten. Insbesondere bei Verwendung von Ausgangsstoffen, die nicht unter der Einwirkung von kurzwelligem Licht hergestellt sind, werden schwer hydrolysierbare Halogenatome enthaltende Verbindungen erhalten, die z. B. bei alkalischer Umsetzung unter Olefinbildung Chlor abspalten. Mit den aus gasförmigen oder leicht flüssigen Paraffinen unter Einwirkung von kurzwelligem Licht gewonnenen Sulfonsäurehalogeniden kann man dagegen zu vollständig halogenfreien Verbindungen gelangen.

Die neuen Verbindungen eignen sich hervorragend als Lösungs- und Weichmachungsmittel für filmbildende Massen, z. B. für Polyvinylverbindungen. Celluloseabkömmlinge u. dgl. Das neue Verfahren bietet somit die Möglichkeit, aus technisch sehr leicht zugänglichen Stoffen in einfacher Weise hochwertige Hilfsstoffe für die Lack- und Kunststoffindustrie herzustellen.

Die in den folgenden Ausführungsbeispielen angegebenen Teile sind Gewichtsteile.

Beispiel 1

Ein durch drucklose Hydrierung von Kohlenoxyd gewonnenes und durch eine Nachhydrierung bei 200 Atm. Wasserstoffdruck über einem Nickelsulfid-Wolframsulfid-Katalysator gereinigtes Kohlenwasserstoffgemisch wird bei 60° mit einem Gemisch gleicher Gewichtsteile Chlor und Schwefeldioxyd behandelt und, nachdem das spezifische Gewicht auf 1,02 (bei 10°) gestiegen ist, unter vermindertem Druck von dem gelösten Chlorwasserstoff befreit.

100 Teile davon (Gehalt an Gesamtchlor 18,5%, davon 8% hydrolysierbar, 10,5% nicht hydrolysierbar, an Schwefel 6,3%)

trägt man langsam unter Rühren in eine Lösung von 21 Teilen Phenol in 77 Teilen 15prozentiger wäßriger Natronlauge ein. Durch Kühlen sorgt man dafür, daß die Temperatur nicht über 55 bis 60° steigt. Die Mischung wird dann 1 Stunde lang bei 55° weitergeführt. Man läßt die bei ruhigem Stehen sich absetzende untere wäßrige Schicht ab und wäscht die obere ölige Schicht zuerst mit wäßriger Natriumchloridlösung (13 %/o) und anschließend mit wäßrigem Methylalkohol (80 %/o) aus. Durch Trocknen unter vermindertem Druck bei 100° erhält man ein gelbliches Öl in einer Ausbeute von 96 %/o, berechnet auf den angewandten chlorhaltigen Ausgangsstoff.

Das Öl kann als Weichmachungsmittel für Nitrocellulose, Chlor kautschuk, nachchloriertes Polyvinylchlorid oder Polystyrol sowie für Mischpolymerisate aus Vinylverbindungen dienen.

Beispiel 2

260 Teile eines wie in Absatz 1 des Beispiels 1 hergestellten, Chlor, Schwefel und Sauerstoff enthaltenden Stoffs, der 12,7 %/o hydrolysierbares Chlor und 9,5 %/o Schwefel enthält, trägt man in eine Lösung von 100 Teilen eines technischen Phenolgemisches (Gehalt etwa 40 %/o Phenol, etwa 40 %/o Kresole, etwa 10 %/o Xylenole) in 150 Teilen wäßriger Natronlauge (25 %/o) ein, wobei die Temperatur auf etwa 70° steigt. Man rührt noch 2 bis 3 Stunden lang bei etwa 60 bis 70° und behandelt dann die abgetrennte, mit verdünnter Salzsäure bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzte ölige Schicht so lange mit Wasserdampf, bis der Rückstand von nicht umgesetztem Phenol und leicht flüchtigen Bestandteilen befreit ist. Nach dem Trocknen erhält man hieraus 312 Teile eines gelblichen Öls.

Beispiel 3

Ein durch Hydrierung von Kohlenoxyd bei gewöhnlichem Druck erhaltenes Kohlenwasserstoffgemisch vom Siedebereich 210 bis 370° wird unter gleichzeitiger Bestrahlung mit dem Licht einer Quecksilberdampflampe mit Schwefeldioxyd und Chlor behandelt. 100 Teile des dabei erhaltenen Erzeugnisses, das 10 %/o Schwefel, 12,6 %/o hydrolysierbares und 3,4 %/o nichthydrolysierbares Chlor enthält, vermischt man mit 57 Teilen Methylalkohol, trägt in die Lösung unter Kühlen 68 Teile wäßrige Natronlauge (30 %/o) ein und überläßt das Gemisch einige Zeit lang sich

selbst. Das erhaltene Umsetzungsgemisch wird mit Wasser gewaschen und durch Erhitzen unter vermindertem Druck bei 80° von Wasser und unverändertem Methylalkohol befreit. Man erhält ein gelbliches Öl von der Viskosität 6,16°E bei 38°. Es eignet sich hervorragend als Weichmachungsmittel für Polyvinylverbindungen.

Beispiel 4

In ein mit 2 Teilen Tetrachlorkohlenstoff gefülltes Gefäß leitet man im Verlauf von 17 Stunden gleichzeitig 1000 Teile Propan, 950 Teile Schwefeldioxyd und 920 Teile Chlor ein, wobei man die Flüssigkeit von außen mit dem Licht einer Quecksilberdampflampe bestrahlt und dafür sorgt, daß die Temperatur nicht über 15° steigt. Das Umsetzungsgemisch wird dauernd abgezogen, der Tetrachlorkohlenstoff von den übrigen entstandenen Stoffen abgedampft, verdichtet und wieder zurückgeführt.

Hierbei entsteht neben Propan-monosulfchlorid auch Propandisulfchlorid. Man kann diese Verbindungen nach dem Absieden des Tetrachlorkohlenstoffs leicht durch rektifizierende Destillation trennen. 100 Teile so hergestelltes Propandisulfchlorid werden mit 78 Teilen Phenol und 10,4 Teilen Zinkchlorid langsam erwärmt. Zwischen 120 und 130° setzt eine starke Entwicklung von Chlorwasserstoff ein. Man steigert die Temperatur langsam weiter, so daß bei etwa 160° die Chlorwasserstoffentwicklung beendet ist. Beim Abkühlen erstarrt das Umsetzungsgemisch zu einem Kristallbrei. Die Ausbeute an Rohester beträgt 91 %/o der berechneten Menge. Durch Waschen mit Wasser entfernt man Zinkchlorid und unverändertes Phenol und kristallisiert die Verbindung aus Methylalkohol um. Man erhält so schneeweisse Kristalle vom Schmelzpunkt 83° und dem Molekulargewicht 300. Wahrscheinlich liegt der Diphenylester einer Propandisulfonsäure vor.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung von organischen Schwefelverbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß man die bei der bekannten Einwirkung von Halogen und Schwefeldioxyd auf gesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe in flüssiger Phase entstehenden, Schwefel, Sauerstoff und Halogen enthaltenden organischen Verbindungen mit Alkoholen oder Phenolen umsetzt.