

## MINISTÈRE DE LA PRODUCTION INDUSTRIELLE ET DU TRAVAIL.

DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE.

## BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 1.

N° 865.251



1247

## Procédé pour produire des composés organiques du soufre.

Société dite : I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT résidant en Allemagne.

Demandé le 2 juin 1939, à 15<sup>h</sup> 9<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré le 17 février 1941. — Publié le 17 mai 1941.

(Demande de brevet déposée en Allemagne le 23 juillet 1938. — Déclaration du déposant.)

On a trouvé qu'on peut obtenir des chlorures d'acides sulfoniques chlorés en faisant agir dans la phase liquide, et tout en irradiant au moyen de lumière à ondes courtes, des mélanges d'anhydride sulfureux et de chlore sur des hydrocarbures halogénés dont la molécule renferme au moins un atome de carbone auquel est fixé au moins un atome d'hydrogène mais aucun atome d'halogène.

Comme matières premières on peut citer par exemple le 1- ou le 2-monochloro-propane, le 1- ou le 2-monochloro-n-butane et ses isomères, comme par exemple les monochloro-isobutanes, le 1,2-dichloro-n-butane, le dichloro-dodécane, le monobromodécane, et aussi les hydrocarbures halogénés cycliques, comme par exemple le chlorure de cyclo-hexyle.

Les hydrocarbures halogénés peuvent également contenir des hydrocarbures non halogénés. On peut employer aussi des mélanges de différents hydrocarbures halogénés, comme par exemple des hydrocarbures halogénés qu'on obtient par l'action d'halogène sur les hydrocarbures provenant de l'hydrogénation catalytique du monoxyde de carbone sous pression normale ou modérément élevée et qu'on aura, s'il y a lieu, soumis avant de les halogéner à une épuration préalable, par exemple par hydrogénation, à

l'effet de réduire les sous produits oxygénés ou non-saturés éventuellement présents.

Ces hydrocarbures halogénés peuvent être soumis à l'action de l'anhydride sulfureux et du chlore sous forme dissoute, le cas échéant aussi sous pression. L'emploi de solvants est particulièrement avantageux lorsqu'on emploie des hydrocarbures halogénés solides ou très volatils. Comme solvants on peut employer par exemple des hydrocarbures halogénés contenant sur chaque atome de carbons un ou plusieurs atomes d'halogène, comme par exemple le tétrachlorure de carbone ou le chlorure d'éthylène.

L'opération s'effectue par exemple en faisant passer un mélange de chlore et d'anhydride sulfureux à travers un dispositif diffuseur prévu dans le fond d'un récipient, par exemple un récipient de fer émaillé ou de matière céramique contenant la matière première. En même temps on irradie le mélange de réaction au moyen de lumière à ondes courtes. Par exemple, on peut employer une lampe à vapeur de mercure ou bien introduire la lumière à ondes courtes dans la chambre de réaction par une fenêtre de quartz ou d'un verre perméable à la lumière ultra-violette. Les rayons lumineux dont la longueur d'onde est inférieure à environ 2.200 unités Angstrom donnent parfois lieu à une coloration brune du produit

Prix du fascicule : 10 francs.

de réaction et par conséquent seront de préférence retenus par un filtre approprié.

La réaction s'effectue avantageusement à de basses températures, par exemple de 0 à 20° C. Il est préférable de ne pas laisser la température s'élever dans le récipient de réaction au-dessus de 50° C., faute de quoi la formation de produits plus abondamment chlorés et exempts de soufre prédomine.

On peut employer des quantités d'anhydride sulfureux et de chlore égales en volume. Cependant, il est souvent préférable d'employer un excès d'anhydride sulfureux, par exemple de 10 % ou plus, parce qu'on supprime ainsi l'entrée du chlore dans le radical de l'hydrocarbure.

Le rendement en halogénures d'acides sulfoniques chlorés dépend de la composition des matières premières. Ces rendements sont particulièrement bons dans le traitement d'hydrocarbures halogénés dans lesquels du chlore n'est fixé qu'à un seul ou à un petit nombre d'atomes de carbone. On peut produire des chlorures d'acides organiques mono- et polysulfoniques halogénés. Dans le traitement d'hydrocarbures halogénés à chaîne courte, comme par exemple le monochloro-butane, il ne se produit souvent qu'une seule substitution par des radicaux contenant du soufre et du chlore. Dans le cas d'hydrocarbures halogénés à longue chaîne le nombre de radicaux contenant du soufre et du chlore introduits dépend dans une plus large mesure de la quantité d'anhydride sulfureux et de chlore introduite au total.

Les chlorures d'acide sulfonique halogéné formés sont des liquides à point d'ébullition élevé ou des corps cristallisés. On peut les épurer par distillation fractionnée ou par recristallisation.

Les exemples ci-après, où les parties expriment des poids et auxquels la présente invention n'est pas limitée, montreront mieux comment celle-ci peut être mise en œuvre.

*Exemple 1.* — Dans 1.000 parties de chloro-n-butane introduire en 7 heures tout en irradiant au moyen de lumière ultra-violette un total de 746 parties de chlore et de 746 parties d'anhydride sulfureux, la température dans la chambre de réaction étant

maintenue à 18° C. Soumettre le produit de réaction à une distillation fractionnée. Chasser le monochloro-butane intact par distillation sous la pression normale et les constituants moins volatils dans le vide.

On obtient ainsi 1.100 parties de chlorure d'acide chlorobutane-sulfonique, qui bout à une température de 118 à 120° C. sous une pression de 1 mm. de mercure, ainsi que 90 parties de monochloro-butane intact, 214 parties de 1,2- et de 1,3-dichloro-butane et 100 parties de trichloro-butane. 190 parties de monochloro-butane, qui se sont échappées en même temps que les gaz dégagés constitués principalement par de l'acide chlorhydrique, peuvent être isolées par refroidissement après extraction par l'eau, puis réintroduites dans la chambre de réaction.

*Exemple 2.* — Introduire en 5 heures, suivant la méthode décrite à l'exemple 1, un total de 426 parties de chlore et de 420 parties d'anhydride sulfureux dans 710 parties de chlorure de cyclo-hexyle. 87 % de ce dernier sont ainsi transformés en chlorure d'acide chloro-cyclohexane-sulfonique.

*Exemple 3.* — Introduire, tout en irradiant au moyen de lumière ultra-violette, 120 parties de chlore dans 600 parties d'un mélange d'hydrocarbures bouillant dans la zone de températures comprises entre 200 et 350° C. et qu'on aura préparés par hydrogénation catalytique du monoxyde de carbone sous la pression normale. Dans les hydrocarbures chlorés obtenus, et qui renferment en moyenne 9,1 % de chlore, introduire en 10 heures 120 parties de chlore et 120 parties d'anhydride sulfureux, suivant la méthode décrite à l'exemple 1. On obtient un produit contenant 14,6 % de chlore et 6,3 % de soufre, 7 % du chlore sont combinés à du soufre.

*Exemple 4.* — Traiter pendant 10 heures au moyen de 400 parties de chlore et de 380 parties d'anhydride sulfureux, suivant la méthode décrite à l'exemple 1, 1.200 parties de 1,2-dichloro-n-dodécane. On obtient un produit contenant 32 % de chlore et 9,7 % de soufre; 10,7 % de chlore sont combinés à du soufre.

*Exemple 5.* — Introduire en quelques heures 130 parties de chlore dans 600 parties d'un hydrocarbure huileux bouillant

dans la zone de température comprise entre 200 et 350° C. (obtenu en distillant par étape un pétrole allemand brut et en procédant à un traitement hydrogénatif subséquent en présence d'un sulfure de métal lourd agissant comme catalyseur) tout en irradiant au moyen de lumière à ondes courtes. A travers le mélange d'hydrocarbures chlorés ainsi obtenus (contenant en moyenne 10 % de chlore), faire ensuite passer en 10 heures, suivant la méthode décrite à l'exemple 1, 120 parties de chlore et 120 parties d'anhydride sulfureux. Après traitement complémentaire on obtient un produit qui contient 6,1 % de soufre et 15,1 % de chlore, 6,7 % du chlore étant combinés à du soufre.

RÉSUMÉ:

1° Procédé pour produire des composés

organiques du soufre, consistant à faire agir dans la phase liquide, et tout en irradiant au moyen de lumière à ondes courtes, des mélanges d'anhydride sulfureux et de chloro sur des hydrocarbures halogénés dont la molécule renferme au moins un atome de carbone auquel est fixé au moins un atome d'hydrogène mais aucun atome d'halogène. 2° A titre de produits industriels nouveaux, les composés organiques du soufre susceptibles d'être obtenus par le procédé ci-dessus défini, ainsi que leurs applications industrielles.

Société dite : L. G. FARBENINDUSTRIE  
AKTIENGESELLSCHAFT.

Par procuration :

Exécut.