

DEUTSCHES REICH



AUSGEBEBEN AM
3. AUGUST 1942

REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

1042

№ 723 116

KLASSE 12^o GRUPPE 23^{os}

I 62463 IVd/r20

* 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

Zusatz zum Patent 715 846

Patentiert im Deutschen Reich vom 17. September 1938 an

Das Hauptpatent hat angefangen am 10. Juni 1938

Patenterteilung bekanntgemacht am 11. Juni 1942

Gemäß § 2 Abs. 1 der Verordnung vom 20. Juli 1940 ist die Erklärung abgegeben worden,
daß sich der Schutz auf das Protektorat Böhmen und Mähren erstrecken soll.

Das Patent 715 846 betrifft die Herstellung von neuartigen organischen, Schwefel und Sauerstoff enthaltenden Verbindungen, bei der man die durch die bekannte gleichzeitige Einwirkung von Halogen und Schwefeldioxyd auf gesättigte, aliphatische Kohlenwasserstoffe in flüssiger Phase erhältlichen, Schwefel, Sauerstoff und Halogen enthaltenden Erzeugnisse mit Alkoholen oder Phenolen umsetzt.

Es wurde nun gefunden, daß man ebenfalls zu Schwefel und Sauerstoff enthaltenden Verbindungen gelangt, wenn man zur gleichen Umsetzung mit Alkoholen und Phenolen nunmehr solche Erzeugnisse verwendet, die bei der gleichzeitigen Einwirkung von Schwefeldioxyd und Halogen auf aliphatische Halogen-

kohlenwasserstoffe in flüssiger Phase entstehen. Diese Erzeugnisse enthalten neben leicht hydrolysierbaren Halogenatomen stets unmittelbar an Kohlenstoff gebundene Halogenatome; sie zeigen also ähnliche Eigenschaften wie Halogensulfohalogenide. Die Herstellung dieser Ausgangsverbindungen kann in an sich bekannter Weise derart durchgeführt werden, daß man beispielsweise Chlor und Schwefeldioxyd durch einen flüssigen, geschmolzenen oder in einem inerten Lösungsmittel gelösten Chlorkohlenwasserstoff der Paraffinreihe bei gewöhnlicher oder mäßig erhöhter Temperatur leitet, wobei man Stoffe erhält, die neben dem säurechloridartig gebundenen Chlor und neben den aliphatisch ge-

bundenen Chloratomen gegebenenfalls auch noch zusätzlich schwer hydrolysierbare Chloratome enthalten. Für die Umsetzung mit Alkoholen und Phenolen besonders geeignet sind ferner die säurehalogenidähnlichen Stoffe, die durch Einwirkung von Halogenen und Schwefeldioxyd auf gesättigte Halogenkohlenwasserstoffe unter Bestrahlung mit kurzwelligem Licht gewonnen worden sind. Sie werden nachstehend als Halogensulfohalogenide bezeichnet.

Für die Umsetzung geeignete Alkohole und Phenole sind die im Hauptpatent aufgeführten Vertreter dieser beiden Klassen. Ihre Umsetzung mit Halogensulfohalogeniden kann ebenfalls in der im Hauptpatent beschriebenen Weise bewirkt werden. Die entstandenen, Schwefel und Sauerstoff sowie schwer hydrolysierbares Halogen enthaltenden Verbindungen sind ölig oder auch fest, manchmal sogar kristallisiert. Sie können in einem Molekül eine, zwei oder auch mehr aus Schwefel und Sauerstoff bestehende Gruppen enthalten. Sie eignen sich in hervorragender Weise als Lösungs- und Weichmachungsmittel für filmbildende Massen, z. B. für Polyvinylverbindungen, Cellulosoderivate u. dgl. Durch Änderung der Zahl der nicht hydrolysierbaren Halogenatome, die vor der Einwirkung von Halogenen und Schwefeldioxyd in dem Ausgangshalogenkohlenwasserstoff vorhanden waren, lassen sich die Eigenschaften der Umsetzungserzeugnisse, insbesondere ihre Flüchtigkeit, in weiten Grenzen verändern.

Die in den folgenden Beispielen angegebenen Teile sind Gewichtsteile.

Beispiel 1

100 Teile eines 14,6% Chlor und 6,3% Schwefel sowie Sauerstoff enthaltenden Erzeugnisses (hergestellt durch Behandeln von 600 Teilen eines Kohlenwasserstoffgemisches vom Siedebereich 200 bis 350°, das durch katalytische Hydrierung von Kohlenoxyd bei gewöhnlichem Druck gewonnen wurde, mit 120 Teilen Chlor unter Bestrahlung mit kurzwelligem Licht und Umsetzung des erhaltenen, durchschnittlich 9,1% Chlor enthaltenden Gemisches chlorhaltiger Kohlenwasserstoffe mit 120 Teilen Chlor und 120 Teilen Schwefeldioxyd bei etwa 18° im Laufe von 10 Stunden unter Bestrahlung mit kurzwelligem Licht) werden mit einer Lösung von 9,5 Teilen Natriumhydroxyd und 30 Teilen Kresol in 47,5 Teilen Wasser innig verrührt, wobei man durch Kühlung dafür sorgt, daß die Temperatur nicht über 60° steigt. Die Mischung wird dann 15 Minuten lang bei der gleichen

Temperatur weitergerührt. Man läßt die bei ruhigem Stehen sich absetzende wäßrige untere Schicht ab, wäscht die darüber befindliche Ölschicht zweimal mit der gleichen Menge 40%igem wäßrigem Methylalkohol und säuert dann durch Zugabe wäßriger Salzsäure schwach an. Man bläst das unveränderte Phenol und andere flüchtige Bestandteile mit Wasserdampf ab. Hierbei bleibt in einer Ausbeute von 91 Teilen ein viscoses, schwach flüchtiges, gelblich gefärbtes Öl zurück, das sich als Weichmachungsmittel für Polyvinylchlorid gut eignet.

Beispiel 2

Als Ausgangsstoff dient ein Chlorpropan-sulfochlorid, wie man es durch gleichzeitiges Einleiten eines Gemisches gleicher Raumteile Chlor und Schwefeldioxyd in eine von außen gekühlte Lösung von 1 Teil Monochlorpropan-1 in 3 Teilen Tetrachlorkohlenstoff unter gleichzeitigem Bestrahlen mit einer Quecksilberdampf Lampe erhält. 100 Teile dieser Verbindung werden am Rückflußkühler mit 54 Teilen Phenol und 15 Teilen Zinkchlorid langsam unter Rühren auf 130° erhitzt, auf dieser Temperatur 45 Minuten lang gehalten und dann kurze Zeit auf 160° erwärmt. Das Umsetzungsgemisch wird dann mit Wasser und 10%iger Natronlauge gewaschen und in Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wird mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Verdampfen des Äthers erhält man ein bräunliches, leicht bewegliches Öl.

Beispiel 3

100 Teile eines entsprechend den Angaben des Beispiels 2 aus 1-Monochlorbutan hergestellten Chlorbutansulfochlorids erhitzt man 4 Stunden lang am Rückflußkühler mit 34 Teilen Methylalkohol. Man wäscht mit Wasser und Sodaauslösung aus und erhält so ein schwach gelbes, nicht destillierbares Öl, das sich auszeichnet als Weichmachungsmittel für Celluloseester eignet.

PATENTANSPRUCH:

Weiterbildung des Verfahrens zur Herstellung von organischen Schwefelverbindungen nach Patent 715 846, dadurch gekennzeichnet, daß man die durch gleichzeitige Einwirkung von Halogenen und Schwefeldioxyd auf gesättigte, aliphatische Halogenkohlenwasserstoffe in flüssiger Phase erhältlichen, Halogen, Schwefel und Sauerstoff enthaltenden organischen Verbindungen mit Alkoholen oder Phenolen unsetzt.