



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2012125328/04, 18.06.2012

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
18.06.2012

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 18.06.2012

(45) Опубликовано: 20.08.2013 Бюл. № 23

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: SU 166333 A1, 19.11.1964. **Химия в высшей школе. Органическая Химия. Ч.IV. - М.: МГУ, химический факультет, 2002, с.60-65. RU 2377235 C2, 27.12.2009. CN 1356315 A, 03.07.2002. US 6552231 B2, 22.04.2003.**

Адрес для переписки:

167982, Республика Коми, г.Сыктывкар,
ГСП-2, ул. Первомайская, 48, Учреждение
Российской академии наук Институт химии
КНЦ УрО РАН, патентно-лицензионный
отдел

(72) Автор(ы):

**Судариков Денис Владимирович (RU),
Рубцова Светлана Альбертовна (RU),
Кучин Александр Васильевич (RU)**

(73) Патентообладатель(и):

**Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт химии Коми
научного центра Уральского отделения
Российской академии наук (RU)**

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ДИМЕТИЛСУЛЬФОНА

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу получения диметилсульфона ((CH₃)₂SO₂), который может быть использован органическом синтезе, фармацевтической промышленности, в производстве красителей, лекарственных средств в качестве противовоспалительного средства, для лечения заболеваний суставов, помогает поддерживать необходимый уровень серы в организме и не вызывает побочные эффекты.

Технический результат достигается тем, что способ получения диметилсульфона включает окисление диметилсульфоксида, согласно

изобретению окисление проводят путем добавления водного раствора диоксида хлора к диметилсульфоксиду в присутствии каталитических количеств ацетилацетоната ванадила (VO(acac)₂) или путем барботирования газовой смеси диоксида хлора в раствор диметилсульфоксида в уксусной кислоте в присутствии каталитических количеств ацетилацетоната ванадила (VO(acac)₂) при мольных соотношениях диметилсульфоксид - диоксид хлора - VO(acac)₂, равных 1:0.5:0.01 или 1:1:0.01 или 1:0.5:0.05 соответственно при температуре 10-50°C. 5 примеров



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) ABSTRACT OF INVENTION(21)(22) Application: **2012125328/04, 18.06.2012**(24) Effective date for property rights:
18.06.2012

Priority:

(22) Date of filing: **18.06.2012**(45) Date of publication: **20.08.2013 Bull. 23**

Mail address:

**167982, Respublika Komi, g.Syktyvkar, GSP-2, ul.
Pervomajskaja, 48, Uchrezhdenie Rossijskoj
akademii nauk Institut khimii KNTs UrO RAN,
patentno-litsenzionnyj otdel**

(72) Inventor(s):

**Sudarikov Denis Vladimirovich (RU),
Rubtsova Svetlana Al'bertovna (RU),
Kuchin Aleksandr Vasil'evich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federal'noe gosudarstvennoe bjudzhetnoe
uchrezhdenie nauki Institut khimii Komi
nauchnogo tsentra Ural'skogo otdelenija
Rossijskoj akademii nauk (RU)**

(54) METHOD OF OBTAINING DIMETHYL SULPHONE

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: method of obtaining dimethyl sulphone includes oxidation of dimethyl sulphoxide. In accordance with the invention oxidation is performed by addition of water solution of chlorine dioxide to dimethyl sulphoxide in presence of catalytic amounts of vanadyl acetylacetonate (VO(acac)₂) or by barbotage of gas-air mixture of chlorine dioxide into dimethyl sulphoxide solution in acetic acid in presence of catalytic amounts of vanadyl acetylacetonate (VO(acac)₂) with molar

ratio dymethyl sulphoxide chlorine dioxide - VO(acac)₂ equal 1:0.5:0.01 or 1:1:0.01 or 1:0.5:0.05 respectively at temperature 10-50°C.

EFFECT: obtaining dimethyl sulphone ((CH₃)₂SO₂), which can be used in organic synthesis, pharmaceutical industry, in production of dyes, medications as anti-inflammatory medication for treatment of joint diseases, assists in supporting required level of sulphur in organism and does not cause side effects.

1 cl, 5 ex

Изобретение относится к области получения диметилсульфона ((CH₃)₂SO₂), который может быть использован в препаративном органическом синтезе, в фармацевтической промышленности, в производстве красителей, лекарственных средств: как противовоспалительное средство, для лечения заболеваний суставов, помогает поддерживать необходимый уровень серы в организме и не вызывает побочные эффекты.

Известен способ получения диметилсульфона путем окисления диметилсульфоксида (ДМСО) озоном в хлороформе [Краткая химическая энциклопедия. М., 1965. Т-4 С.1119.]. Недостатком этого способа является сложность и емкость процесса, также в данном способе используется труднодоступный сильный окислитель - озон - токсичное вещество.

Диметилсульфон также получают путем взаимодействия сульфоксида с пероксидом водорода (H₂O₂) в водной среде при температуре 22°C в течение 60 минут, с последующим разделением путем центрифугирования [Патент CN 1356315 A (TIAN JUN), 03.07.2002.]. Недостатком этого способа является использование сложного оборудования и многостадийности осуществления процесса.

Известен способ электрохимического синтеза диметилсульфона электролизом водных щелочных растворов диметилсульфоксида [Патент РФ 2377235 Способ получения диметилсульфона]. Недостатками этого способа являются неэкономичность процесса с точки зрения энергозатрат, а также использование анодно-устойчивых электродных материалов, в том числе на основе тяжелых металлов (диоксида свинца, сплава свинца с 2% серебром, платины и др.)

Также известен способ получения диметилсульфона пропусканием паров диметилсульфоксида в смеси с инертным газом в присутствии перекиси водорода при температурах 70-95 и 110-120°C, взятый нами за прототип [Патент РФ 166333. Способ получения диметилсульфона]. Недостатками этого способа являются использование высоких температур в несколько этапов и многоступенчатость осуществления процесса.

Задачей, на решение которой направлено изобретение, является расширение области применения доступного реагента - диоксида хлора, выпускаемого промышленностью. В этом и состоит технический результат.

Являясь многотоннажным продуктом, используемым для обеззараживания питьевой воды и в промышленности для отбеливания целлюлозы, диоксид хлора - доступный и перспективный окислитель. Благодаря хорошей растворимости диоксида хлора в воде и органических растворителях, возможно проводить реакции в различных средах, а высокая реакционная способность позволяет получать в качестве конечного продукта диметилсульфон с выходом до 98%.

Технический результат достигается тем, что способ получения диметилсульфона, включает окисление диметилсульфоксида, согласно изобретению окисление проводят путем добавления водного раствора диоксида хлора к диметилсульфоксиду в присутствии каталитических количеств ацетилацетоната ванадила (VO(acac)₂) или путем барботирования газовой смеси диоксида хлора в раствор диметилсульфоксида в уксусной кислоте в присутствии каталитических количеств ацетилацетоната ванадила (VO(acac)₂) при мольных соотношениях диметилсульфоксид - диоксид хлора - VO(acac)₂ равных 1:0.5:0.01 или 1:1:0.01 или 1:0.5:0.05 соответственно при температуре 10-50°C.

Способ осуществляется следующим образом.

Окисление проводят путем:

- добавления водного раствора диоксида хлора к диметилсульфоксиду в присутствии каталитических количеств ацетилацетоната ванадила ($\text{VO}(\text{acac})_2$);
- барботирования газовой смеси диоксида хлора в раствор диметилсульфоксида в уксусной кислоте в присутствии каталитических количеств ацетилацетоната ванадила ($\text{VO}(\text{acac})_2$).

Для подбора оптимальных условий реакции окисления варьировали такие параметры, как температура реакции, растворитель, соотношение диметилсульфоксида, диоксида хлора и катализатора - $\text{VO}(\text{acac})_2$ и способ подачи окислителя. Так температура реакции изменялась от 10°C до 50°C . Было замечено, что при низких температурах увеличивается время реакции. Более высокие температуры ускоряют процесс, но увеличивают энергозатраты. Использование в качестве растворителя уксусной кислоты препятствует образованию побочного продукта хлорометилсульфинилметана и увеличивает выход диметилсульфона.

Нами был использован промышленный диоксид хлора в виде водного раствора. В реакционную смесь диоксид хлора переводили путем барботирования газовой смеси из водного раствора.

Описываемый способ демонстрируется следующими примерами.

Пример 1. К диметилсульфоксиду (7.8 г, 0.1 моль) в присутствии ацетилацетоната ванадила (0.265 г, 0.001 моль) по каплям добавляли 515 мл водного раствора диоксида хлора (3.35 г, 0.05 моль). Реакцию проводили в трехгорлой колбе, снабженной обратным холодильником и термометром, при постоянном перемешивании в течение 3 часов при 20°C . Реакцию проводили до обесцвечивания раствора диоксида хлора. После окончания реакции воду отгоняли. Продукт загрязнен хлорометилсульфинилметаном (3-5%). Диметилсульфон перекристаллизовывали из этанола. Получили 6.96 г диметилсульфона (76% от теоретического). Т.пл. 109°C . ИК-спектр (KBr), ν/cm^{-1} : 1136 ν_s , 1294 ν_a (SO_2). Спектр ^1H (300 МГц, D_2O , δ , м.д.): 3.16 (с, 6H, 2CH_3). Спектр ^{13}C (78 МГц, D_2O , δ , м.д.): 42.64 (CH_3).

Пример 2. К диметилсульфоксиду (7.8 г, 0.1 моль) в 300 мл уксусной кислоты в присутствии ацетилацетоната ванадила (0.265 г, 0.001 моль) барботировали диоксид хлора (3.35 г, 0.05 моль) с воздухом. Реакцию проводили в трехгорлой колбе, снабженной обратным холодильником и термометром, при постоянном перемешивании в течение 3 часов при 10°C . После окончания реакции уксусную кислоту отгоняли под вакуумом (можно использовать повторно). Получили 9.1 г. (97% от теоретического) технического продукта. Диметилсульфон перекристаллизовывали из этанола. Получили 7.99 г диметилсульфона (85% от теоретического).

Пример 2. К диметилсульфоксиду (7.8 г, 0.1 моль) в 300 мл уксусной кислоты в присутствии ацетилацетоната ванадила (0.265 г, 0.001 моль) барботировали диоксид хлора (3.35 г, 0.05 моль) с воздухом. Реакцию проводили в трехгорлой колбе, снабженной обратным холодильником и термометром, при постоянном перемешивании в течение 3 часов при 20°C . После окончания реакции уксусную кислоту отгоняли под вакуумом (можно использовать повторно). Получили 9.21 г. (98% от теоретического) технического продукта. Диметилсульфон перекристаллизовывали из этанола. Получили 8.08 г диметилсульфона (86% от теоретического).

Пример 3. К диметилсульфоксиду (7.8 г, 0.1 моль) в 300 мл уксусной кислоты в присутствии ацетилацетоната ванадила (0.265 г, 0.001 моль) барботировали диоксид хлора (3.35 г, 0.05 моль) с воздухом. Реакцию проводили в трехгорлой колбе, снабженной обратным холодильником и термометром, при постоянном

перемешивании в течение 3 часов при 50°C. После окончания реакции уксусную кислоту отгоняли под вакуумом (можно использовать повторно). Получили 9.31 г. (99% от теоретического) технического продукта.

5 Пример 4. К диметилсульфоксиду (7.8 г, 0.1 моль) в 300 мл уксусной кислоты в присутствии ацетилацетоната ванадила (0.265 г, 0.001 моль) барботировали диоксид хлора (6.7 г, 0.1 моль) с воздухом. Реакцию проводили в трехгорлой колбе, снабженной обратным холодильником и термометром, при постоянном перемешивании в течение 3 часов при 20°C. После окончания реакции уксусную
10 кислоту отгоняли под вакуумом (можно использовать повторно). Получили 9.28 г. (99% от теоретического) технического продукта.

15 Пример 5. К диметилсульфоксиду (7.8 г, 0.1 моль) в 300 мл уксусной кислоты в присутствии ацетилацетоната ванадила (1.325 г, 0.005 моль) барботировали диоксид хлора (3.35 г, 0.05 моль) с воздухом. Реакцию проводили в трехгорлой колбе, снабженной обратным холодильником и термометром, при постоянном перемешивании в течение 3 часов при 20°C. После окончания реакции уксусную кислоту отгоняли под вакуумом (можно использовать повторно). Получили 9.2 г. (98% от теоретического) технического продукта (продукт загрязнен остатками
20 катализатора). Диметилсульфон перекристаллизовывали из этанола. Получили 7.52 г диметилсульфона (80% от теоретического).

Таким образом, для заявленного способа в том виде, в каком он охарактеризован в описании, подтверждена возможность его осуществления в одну стадию.

25

Формула изобретения

Способ получения диметилсульфона включающий окисление диметилсульфоксида, отличающийся тем, что окисление проводят путем добавления водного раствора диоксида хлора к диметилсульфоксиду в присутствии каталитических количеств
30 ацетилацетоната ванадила ($\text{VO}(\text{acac})_2$) или путем барботирования газовой смеси диоксида хлора в раствор диметилсульфоксида в уксусной кислоте в присутствии каталитических количеств ацетилацетоната ванадила ($\text{VO}(\text{acac})_2$) при мольных соотношениях диметилсульфоксид - диоксид хлора - $\text{VO}(\text{acac})_2$, равных 1:0,5:
35 0,01, или 1:1:0,01, или 1:0,5:0,05 соответственно при температуре 10-50°C.

40

45

50