

181485



30 JUN. 1948

181485

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud
de
P A T E N T E D E I N V E N C I O N
Nº 181.485, formulada el 31 de Diciembre de 1947
en
E S P A Ñ A
por VEINTE años

a nombre de OLIVIER GAUDIN, de nacionalidad francesa, residente en 113, Boulevard Bineau, Neuilly-sur-Seine, Francia, por:

" UN PROCEDIMIENTO DE PREPARAR SUSTANCIAS ORGANICAS QUE CONTIENEN AZUFRE ".-

El presente invento tiene por objeto procedimientos de fabricación de combinaciones orgánicas estables y perfectamente definidas, que contienen azufre o selenio.

5 Se sabe que, por la acción del azufre sobre combinaciones orgánicas no saturadas, se obtienen produc-



181485

tos de adición del azufre mas o menos inestables.

Se sabe igualmente que el tratamiento de los terpenos o de combinaciones orgánicas no saturadas por medio del azufre elemental, permite obtener especies de bálsamos que pueden tener interés industrial.

Pero las substancias de consistencia mas o menos oleosa o alquitranosa así obtenidas no corresponden a combinaciones químicas bien definidas. Se encuentra uno en presencia de polímeros de contenido en azufre muy variable y de los cuales jamás ha podido aislarse cuerpo alguno cristalizado.

El presente invento permite, por el contrario, obtener cuerpos puros perfectamente estables y definidos. Este invento comprende especialmente procedimientos de preparación de los cuerpos en cuestión por la acción del azufre o del selenio sobre combinaciones orgánicas que responden a la fórmula $R-R'$, donde R representa un radical orgánico resistente a la acción deshidrogenante del azufre o del selenio: un fenilo, por ejemplo, y donde R' representa una cadena que tiene al menos 3 átomos de carbono, tal como, por ejemplo: un radical alilo o propenilo.

Se puede utilizar no solamente el azufre o el selenio elementales bajo una cualquiera de sus variedades, sino también cuerpos que ponen en libertad fácilmente estos últimos: polisulfuros o halogenuros de azufre, por ejemplo.

Como materias primas orgánicas, se pueden uti-



181485

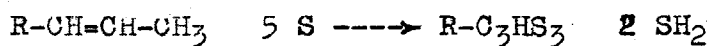
30
5 utilizar diversos compuestos de origen vegetal, tales como el estragol, el eugenol, el safrol, entre los compuestos alílicos; el anetol, el iso-eugenol, el iso-safrol, entre los compuestos propenílicos. Igualmente se pueden utilizar las esencias naturales que contienen los cuerpos citados, tales como la esencia de badiana para el anetol; o aún cuerpos de síntesis que responden a la definición del párrafo precedente, por ejemplo, los alilfenoles preparados según el procedimiento de Claisen.

10 Se puede operar en presencia de catalizadores convenientes, tales como los catalizadores de vulcanización. Se puede igualmente operar en presencia de disolventes.

15 La reacción se realiza por calentamiento de los reactivos en recipiente abierto, a una temperatura que varía según los cuerpos tratados y que, en el caso del azufre y del anetol, está próxima a los 200° C.

He aquí dos ejemplos más particulares de esta reacción.

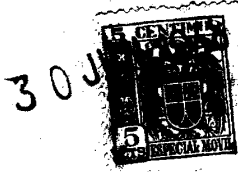
20 Las reacciones previstas por el presente invento pueden presentarse así en el caso de una cadena propenílica y del azufre:



25 o bien, en el caso de una cadena alílica y del azufre, se tiene:



En el primer procedimiento para obtener los



181485

cuerpos en cuestión se calienta en recipiente abierto una mezcla de:

160 gramos de azufre

148 gramos de anetol

5 La reacción se inicia a partir de 180° C. La mezcla de reacción es llevada a una temperatura superior a 200° C. Se observa un importante desprendimiento de hidrógeno sulfurado. En el curso de la reacción la masa se espesa progresivamente. Después de enfriamiento, se
10 la recoge con un disolvente orgánico tal como acetona en ebullición. Se filtra, luego se la deja cristalizar.

 Después de varias cristalizaciones fraccionadas, en el curso de las cuales se pueden hacer intervenir otros disolventes, se obtienen finalmente cristales en
15 agujas pardo-rojizo, inodoras, de sabor amargo y que funden a 108-109° C, insolubles en agua y solubles en la mayor parte de los disolventes orgánicos. Este cuerpo es perfectamente estable y no se oxida al aire.

 En un segundo procedimiento, se reemplaza el
20 anetol por estragol y por el mismo proceso operativo se obtiene finalmente un cuerpo que posee en todos sus puntos el aspecto del obtenido en el ejemplo precedente. Funde igualmente a 108-109° C. puro o mezclado con el cuerpo procedente del anetol.

25 En los procedimientos que anteceden se utiliza una cantidad de azufre correspondiente a 5 átomos por molécula de cuerpos orgánicos. Aunque cierta cantidad de

30



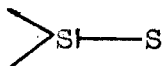
181485

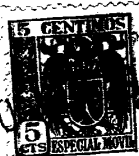
azufre no reacciona en estas condiciones, a consecuencia de reacciones secundarias, no es deseable disminuir notablemente la proporción de azufre, porque entonces disminuye el rendimiento. Es inútil igualmente aumentar notablemente la cantidad de azufre porque la cantidad suplementaria así introducida se vuelve a encontrar inalterada al final de la reacción.

No hay interés en operar por debajo de 200° C. lo cual haría lenta la reacción obligando a aumentar el tiempo de calentamiento. Tampoco es preciso calentar demasiado fuertemente, pues el desprendimiento de gases puede tomar entonces aspecto explosivo. Además, un calentamiento demasiado fuerte reduce el rendimiento a consecuencia de la formación de alquitranes.

Los dos ejemplos precedentes muestran que la naturaleza del cuerpo formado que responde a la fórmula bruta $R-C_3HS_3$, no depende sino del radical R y no de la cadena R'. Los productos alílicos y propenílicos correspondientes dan el mismo compuesto sulfurado.

El grupo $-C_3HS_3$ es relativamente estable; sin embargo, bajo la acción de ciertos reactivos, puede tomar un átomo de azufre además de los tres que contiene, quedando inalterado el resto de la molécula. De estas reacciones resulta que es muy probable que este átomo de azufre labil pertenezca a un grupo persulfuro:



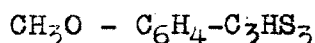


30

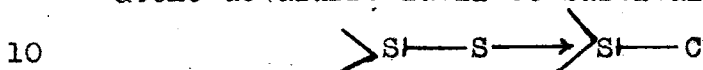
181485

El estudio criométrico indica que no se ha tenido desdoblamiento de molécula.

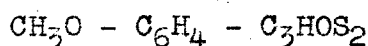
En los dos procedimientos precedentes que utilizan el primero el anetol y el azufre, y el segundo el estragol y el azufre, se obtiene un cuerpo correspondiente a la fórmula siguiente:



Por oxidación permangánica practicada, el átomo de azufre lábil es sustituido por un oxígeno:



lo que da, con el cuerpo procedente de las reacciones precedentes, un nuevo compuesto cristalizado correspondiente a la fórmula:



15 que funde a 115° C.

Si la oxidación se lleva más lejos, el resto del grupo sulfurado es profundamente degradado en función ácida $-\text{CO}_2\text{H}$; en el caso del derivado trisulfurado precedente del anetol o del estragol se obtiene ácido anísico, lo que demuestra que los tres átomos de azufre se encuentran en la cadena tricarbonada.

Es evidente que un químico experimentado podrá hacer variar en cierta medida los parámetros de los procedimientos de preparación mencionados sin salirse por ello, sin embargo, de los límites del presente invento.



181485

5 La presente solicitud que corresponde a la presentada en Francia, con fecha 4 de Febrero de 1.947, bajo el número P.V. 529.292, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto-Ley sobre Propiedad Industrial.

- N O T A -

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de la presente Patente de Invención por VEINTE años en España, son los siguientes:

10 1.- Un procedimiento de preparación de combinaciones orgánicas estables poniendo en juego la acción del azufre o del selenio, o de derivados susceptibles de ceder uno de estos metaloides, sobre compuestos orgánicos que tienen una cadena con, al menos, 3 átomos de carbono, alílica o propenílica, por ejemplo, caracterizándose además este procedimiento por los puntos siguientes tomados
15 por separado o en combinación:

a) la proporción óptima de metaloide es de tres átomos por cadena tricarbonada, debiendo la temperatura de reacción estar próxima a 200° C, en el caso del anetol
20 o del estragol y del azufre;

b) se forman cuerpos cuya fórmula bruta es del tipo $R-C_3HS_3$;

c) las combinaciones mencionadas tienen un átomo de azufre lábil que, bajo la influencia de una



181485

oxidación practicada puede ser sustituido por un átomo de oxígeno dando cuerpos cuya fórmula bruta es del tipo $R-C_3HOS_2$.

5 2.- Un procedimiento de preparar sustancias orgánicas que contienen azufre.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, ilustrada en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

10 La presente memoria consta de ocho hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid. 30 JUN. 1948
P. A.

Alberto de Elzaburu
[Handwritten signature]



16 ABR. 1948

181485

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

PATENTE DE INVENCION

en

ESPAÑA

por VEINTE años

a nombre de OLIVIER GAUDIN, de nacionalidad francesa,
residente en 113, Boulevard Bineau, Neuilly-sur-Seine,
Francia, por:

" UN PROCEDIMIENTO DE PREPARAR SUSTANCIAS
ORGANICAS QUE CONTIENEN AZUFRE ".-

La presente invención se refiere a procedimientos para fabricar una nueva clase de composiciones del grupo orgánico que contenga azufre.

La clase de composiciones de la presente invención, consiste en sustancias orgánicas que resultan de la acción del azufre sobre una o más sustancias orgánicas



de la fórmula general $R - R'$, donde R representa cualquier radical orgánico que resista a la acción de deshidrogenación del azufre, como ser un fenilo, y R' representa una cadena que comprende por lo menos tres átomos de carbono, como ser un radical alílico o propenílico.

Se sabe que se obtienen productos de agregado de azufre, mas bien inestables, mediante la acción de azufre sobre combinaciones orgánicas no saturadas, como por ejemplo sobre terpenos. Sin embargo, las sustancias aceitosas o alquitranosas así obtenidas, no son combinaciones químicas bien definidas, son polimeros con un contenido de azufre muy variable, de los que nose han obtenido nunca productos cristalizados,

La invención se distingue de lo conocido, particularmente por el hecho de que comprende nuevas composiciones del tipo general señalado anteriormente, de las cuales es posible derivar compuestos químicos puros y estables.

Estas nuevas composiciones pueden obtenerse químicamente puras en su forma cristalizada. Su molécula contiene tres átomos de azufre.

Una de las nuevas composiciones de la presente invención que se describirá en detalle mas adelante, resulta de la acción del azufre sobre anetol o sobre su isomero estrangol. De esta composición se ha aislado una sustancia cristalizada: tritioparametoxifenilpropeno



Para fabricar la nueva composición de la presente invención, puede emplearse no solamente azufre elemental en cualquiera de sus variedades, sino también sustancias que desprendan fácilmente azufre, como ser polisulfuros o sulfuros halogenados.

Como sustancias orgánicas, pueden utilizarse varios compuestos de origen vegetal, como ser estangol, eugenol, safrol, entre los compuestos alílicos, anetol, iso-eugenol, iso-safrol, entre los compuestos propenílicos.

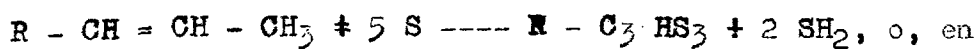
Es también posible emplear aceites naturales que contengan cualquiera de las sustancias mencionadas, como ser esencia de badian (aceite de semilla de anís) o anís por anetol alternativamente; pueden emplearse también productos sintéticos del tipo general indicado anteriormente, por ejemplo fenol-alilos preparados de acuerdo con el bien conocido proceso Claisen.

El procedimiento general de acuerdo con la presente invención, puede llevarse a la práctica en presencia de catalizadores apropiados, como ser catalizadores de vulcanización. También es posible operar en presencia de disolventes.

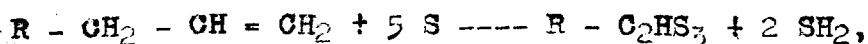
La reacción se obtiene calentando las sustancias de reacción en un receptáculo abierto, hasta una temperatura que varía de acuerdo con las sustancias de reacción elegidas; por ejemplo, en el caso de azufre y anetol, la temperatura de reacción es de alrededor de 200° C.



La reacción que se contempla en la presente invención, puede representarse como sigue, en el caso de una cadena propenilica y de azufre:



5 el caso de una cadena aliflica y de azufre:



Para obtener la primera reacción, se calienta en un receptáculo abierto una mezcla de:

	Azufre	160 gramos
10	Anetol	148 id

La reacción comienza aproximadamente a 1489 C, y la temperatura se eleva hasta un valor superior a 2009 C. Se observará una liberación importante de sulfuro de hidrógeno. Durante la reacción, la masa se hace cada vez mas
15 densa, y ello progresivamente. Después de enfriarse, la masa se trata con un disolvente, por ejemplo, acetona hirviendo, y luego tiene lugar la filtración, dejandose cristalizar la masa.

Después de varias cristalizaciones fraccionadas, durante las cuales pueden agregarse otros disolventes, se
20 obtiene finalmente una sustancia cristalizada en agujas pardas rojizas, que no tienen olor pero que son de sabor amargo y se funden a 108-109 grados C. Esta sustancia es insoluble en agua y soluble en la mayoría de los disol-
25 ventos orgánicos. Además, esta nueva composición es perfectamente estable y no se oxida al aire.

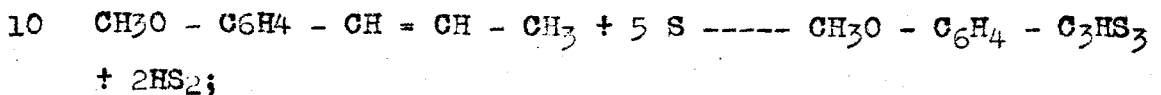
La segunda reacción mencionada precedentemente,



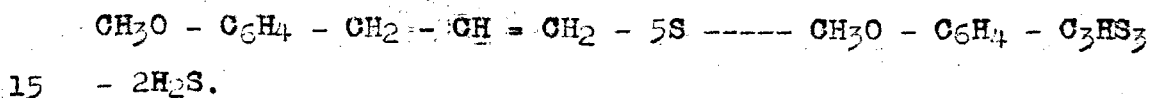
16

se obtiene reemplazando, en el proceso que se acaba de describir, el anetol por estragol, y aplicando el mismo procedimiento. La sustancia resultante tiene el mismo aspecto que la sustancia que resulta del procedimiento descrito en el ejemplo anterior. Se funde también a 108-109º C., ya sea en estado puro o en mezcla con la sustancia que resulta del tratamiento con anetol.

En el caso de azufre y anetol, la reacción es como sigue:



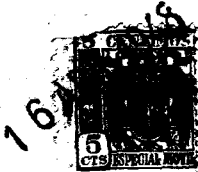
En el caso de estragol y azufre, la reacción es como sigue:



En los procedimientos que anteceden, se emplea una cantidad de azufre que corresponde a 3 átomos por mol de sustancia orgánica.

No tiene objeto el aumentar sustancialmente las proporciones de azufre, dado que cierta cantidad de azufre no reacciona bajo esta condición, en vista de las reacciones secundarias, y la cantidad de azufre así introducida se encontraría inalterada al final del proceso de reacción.

25 Por lo tanto, puede reducirse la cantidad de azufre, ya que no reacciona totalmente, pero no es conveniente reducir tampoco la cantidad de azufre a menos



de cierta proporción, ya que esto tendería a reducir el rendimiento de la reacción.

No es conveniente llevar a cabo la reacción a menos de 200° C, al aire libre, dado que una temperatura demasiado reducida haría mas lenta la reacción, aumentando así la duración del periodo de calefacción. El calor no debe aplicarse muy vivamente, dado que los gases producidos podrían conducir a una explosión. Además, un proceso de calefacción demasiado vivo reduce la eficacia de la reacción debido a la producción de sustancias alquitranosas.

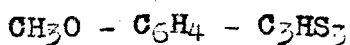
Los compuestos orgánicos que incluyen tres átomos de azufre y corresponden a la descripción que antecede, pueden rendir, en ciertas circunstancias, productos de adición con los siguientes elementos:

Halógenos Cl, Br, I.

Haluros metálicos SnCl₄ MgCl₂ CuCl₂

El proceso general de fabricación, de acuerdo con la presente invención, se basa, entre otros, en el hecho de que la nueva composición de acuerdo con la presente invención es mucho menos soluble en los disolventes orgánicos, que sus componentes.

A título de ejemplo, en el caso de la nueva composición obtenida por medio de tritioparametoxilfenilpropeno y iodo, el procedimiento de fabricación puede expresarse como sigue: 1 mol de tritioparametoxilfenilpropeno

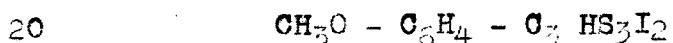


se disuelve con un disolvente orgánico, por ejemplo benceno. Independientemente, se disuelven dos mols de iodo con el mismo disolvente orgánico. La solución de iodo se vierte lentamente en la solución de tritioparametoxifenilpropeno.

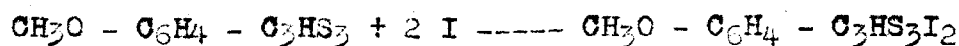
Se deja cristalizar la solución y los cristales pueden separarse por filtración, después de cierto tiempo.

De acuerdo con una característica de la presente invención, puede emplearse el mismo procedimiento utilizando las nuevas composiciones que contengan azufre, por ejemplo tritio para metoxifenilpropeno, sin purificación preliminar. Se obtiene, de la misma manera que se ha descrito anteriormente, una sustancia pura cristalizada que tiene exactamente las mismas características.

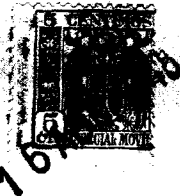
La composición analítica de esta nueva sustancia diodotritioparametoxifenilpropeno, que entra en el alcance de la presente invención es:



La correspondiente reacción es como sigue:



Esta nueva composición se cristaliza en forma de agujas rojo-parduzcas, es estable en las condiciones corrientes de temperatura, no se oxida al aire, es insoluble en agua y su solubilidad en disolventes orgánicos es muy reducida. Contiene 51,4% de iodo, no tiene sabor



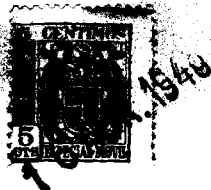
ni olor. Se concreciona a 1502 C, y se funde (descompone) a 1642 C.,

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Gran Bretaña con fecha 15 de julio de 1.946 bajo el nº 5 21.202/46 y a las presentadas en Francia en fechas 4 de febrero de 1.947 y 6 de junio del mismo año, bajo los números P.V. 529.292 y P.V. 44.403 respectivamente, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial y a los derivados de los Decretos de 10 Moratoria de fecha 7 de febrero de 1.947 y 4 de julio de 1.947.

- N O T A -

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de la presente Patente de Invención por VEINTE años en España, son los siguientes:

- 15 1.- Un procedimiento para la preparación de nuevas composiciones de fórmulas definidas, de sustancias orgánicas que resultan de la acción del azufre sobre una o mas sustancias orgánicas, de la fórmula general R - R', donde R representa cualquier radical orgánica resis-
20 tente a la acción de deshidrogenación del azufre, como ser un fenilo, y R' representa una cadena que comprenda por lo menos tres átomos de carbono, como ser un radical porenílico o un alilo, siendo tal la nueva composición que resulta del referido procedimiento, que pueden obtenerse
25 sustancias criticizadas por lo menos parcialmente puras,



particularmente en el caso de azufre y compuestos alifáticos, como ser estragol, eugenol, metil-propenol, safrol o compuestos propenílicos tales como anetol, iso-eugenol, metil-iso-eugenol, iso-safrol.

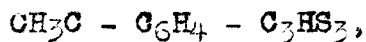
5 2.- Un procedimiento, de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que cada mol de los productos cristalizados, **contiene** tres átomos de azufre.

10 3.- Un procedimiento, de acuerdo con la reivindicación 1, para preparar productos de **adición**, con los siguientes elementos:

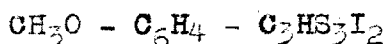
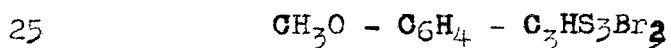
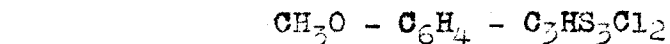
Halógenos	Cl, Br, I
Haluros metálicos	SnCl ₄ , HgCl ₂ , CuCl ₂ .

15 4.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, en el cual se aprovecha el hecho de que los referidos productos de **adición** son mucho menos solubles en disolventes orgánicos, que sus compuestos.

20 5.- Un procedimiento, de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizado por el hecho de que en el caso de tritioparametoxifenilpropeno,



pueden obtenerse productos de **adición** puros cristalizados, con Cl, Br, o I correspondientes a las siguientes fórmulas:



6.- Un procedimiento, de acuerdo con la reivin-



dicación 1, en el cual la reacción tiene lugar a presión atmosférica y a una temperatura alrededor de los 200° C.

5 7.- Un procedimiento, de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual una masa de anetol y / o estragol se calienta alrededor de 200° C, a presión atmosférica, en un receptáculo con una cantidad de azufre en proporción teórica de un mol de anetol para 5 átomos de azufre, variando esta proporción en la práctica dentro de amplios límites, de acuerdo con el rendimiento de la reacción.

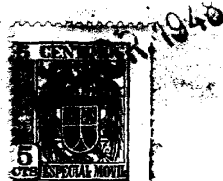
10 8.- Un procedimiento, de acuerdo con la reivindicación 7, en el cual después de finalizada la reacción, la masa se trata con un disolvente y la solución correspondiente se filtra y se deja cristalizar.

15 9.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual la reacción tiene lugar en un disolvente orgánico.

20 10.- Un procedimiento, de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual se utiliza azufre en cualquiera de sus variedades, o sustancias que desprendan azufre fácilmente, como ser polisulfuros o sulfuros halogenados.

11.- Un procedimiento, de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual se lleva a cabo en presencia de un catalizador, como ser catalizadores de vulcanización,

25 12.- Un procedimiento, de acuerdo con la reivindicación 1, para preparar una nueva composición, que comprende la etapa de disolver, en un disolvente orgánico tal como benceno, un mol de tritioparametoxifenilpropeno,



y la etapa de disolver independientemente, en el mismo disolvente orgánico, dos mols de iodo, la etapa de echar lentamente esta última solución en la solución de tritio-
5 parametoxifenilpropeno, y finalmente la etapa de dejar que se cristalice el conjunto y separar los cristales por filtración.

13.- Un procedimiento de preparar sustancias orgánicas que contienen azufre.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que
10 antecede, y para los fines que se han especificado.

La presente Memoria consta de once hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid. 16 ABR. 1948
P. A.

Alberto de Elzaburu

Por Poder



181485

6 ABR 1948

MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar
PATENTE DE INVENCION
en
ESPAÑA
por VEINTE años

a nombre de OLIVIER GAUDIN, de nacionalidad francesa,
residente en 113, Boulevard Bineau, Neuilly-sur-Seine,
Francia, por:

" UN PROCEDIMIENTO DE PREPARAR SUSTANCIAS
ORGANICAS QUE CONTIENEN AZUFRE ".-

La presente invención se refiere a procedimientos para fabricar una nueva clase de composiciones del grupo orgánico que contenga azufre.

La clase de composiciones de la presente invención, consiste en sustancias orgánicas que resultan de la acción del azufre sobre una o mas sustancias orgánicas



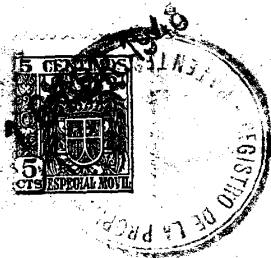
de la fórmula general $R_2R'S_2$, donde R representa cualquier radical orgánico que resista a la acción de deshidrogenación del azufre, como ser un fenilo, y R' representa una cadena que comprende por lo menos tres átomos de carbono, como ser un radical alílico o propenílico.

Se sabe que se obtienen productos de agregado de azufre, mas bien inestables, mediante la acción de azufre sobre combinaciones orgánicas no saturadas, como por ejemplo sobre terpenos. Sin embargo, las sustancias aceitosas o alquitranosas así obtenidas, no son combinaciones químicas bien definidas, son polímeros con un contenido de azufre muy variable, de los que nose han obtenido nunca productos cristalizados.

La invención se distingue de lo conocido, particularmente por el hecho de que comprende nuevas composiciones del tipo general señalado anteriormente, de las cuales es posible derivar compuestos químicos puros y estables.

Estas nuevas composiciones pueden obtenerse químicamente puras en su forma cristalizada. Su molécula contiene tres átomos de azufre.

Una de las nuevas composiciones de la presente invención que se describirá en detalle mas adelante, resulta de la acción del azufre sobre anetol o sobre su isomero estrengol. De esta composición se ha aislado una sustancia cristalizada: tritio-*para*-metilfenilpropeno



5 Para fabricar la nueva composición de la presente invención, puede emplearse no solamente azufre elemental en cualquiera de sus variedades, sino también sustancias que desprendan fácilmente azufre, como ser polisulfuros o sulfuros halogenados.

10 Como sustancias orgánicas, pueden utilizarse varios compuestos de origen vegetal, como ser estangol, eugenol, safrol, entre los compuestos alílicos, anetol, iso-eugenol, iso-safrol, entre los compuestos propenlicos.

15 Es también posible emplear aceites naturales que contengan cualquiera de las sustancias mencionadas, como ser esencia de badian (aceite de semilla de anís) o anís por anetol alternativamente; pueden emplearse también productos sintéticos del tipo general indicado anteriormente, por ejemplo fenol-alilos preparados de acuerdo con el bien conocido proceso Glaisen.

20 El procedimiento general de acuerdo con la presente invención, puede llevarse a la práctica en presencia de catalizadores apropiados, como ser catalizadores de vulcanización. También es posible operar en presencia de disolventes.

25 La reacción se obtiene calentando las sustancias de reacción en un receptáculo abierto, hasta una temperatura que varía de acuerdo con las sustancias de reacción elegidas; por ejemplo, en el caso de azufre y anetol, la temperatura de reacción es de alrededor de 200°C.



La reacción que se contempla en la presente invención, puede representarse como sigue, en el caso de una cadena propenólica y de azufre:



5 el caso de una cadena alílica y de azufre:



Para obtener la primera reacción, se calienta en un receptáculo abierto una mezcla de:

	Azufre	160 gramos
10	Anetol	148 id

La reacción comienza aproximadamente a 148^o C, y la temperatura se eleva hasta un valor superior a 200^o C. Se observará una liberación importante de sulfuro de hidrógeno. Durante la reacción, la masa se hace cada vez mas densa, y ello progresivamente. Después de enfriarse, la
15 masa se trata con un disolvente, por ejemplo, acetona hirviendo, y luego tiene lugar la filtración, dejándose cristalizar la masa.

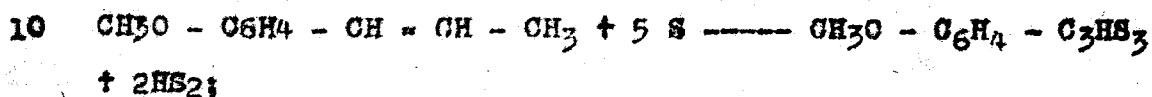
Después de varias cristalizaciones fraccionadas,
20 durante las cuales pueden agregarse otros disolventes, se obtiene finalmente una sustancia cristalizada en agujas pardas rojizas, que no tienen olor pero que son de sabor amargo y se funden a 108-109 grados C. Esta sustancia es insoluble en agua y soluble en la mayoría de los disol-
25 ventos orgánicos. Además, esta nueva composición es perfectamente estable y no se oxida al aire.

La segunda reacción mencionada precedentemente,

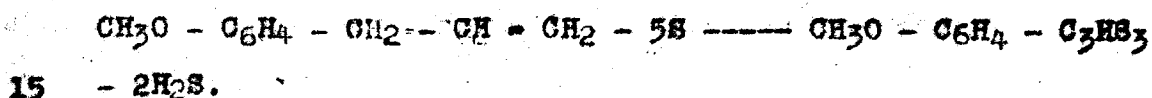


se obtiene reemplazando, en el proceso que se acaba de describir, el anetol por estragol, y aplicando el mismo procedimiento. La sustancia resultante tiene el mismo aspecto que la sustancia que resulta del procedimiento descrito en el ejemplo anterior. Se funde también a 108-109^o C., ya sea en estado puro o en mezcla con la sustancia que resulta del tratamiento con anetol.

En el caso de azufre y anetol, la reacción es como sigue:



En el caso de estragol y azufre, la reacción es como sigue:



En los procedimientos que anteceden, se emplea una cantidad de azufre que corresponde a 5 átomos por mol de sustancia orgánica.

No tiene objeto el aumentar sustancialmente las proporciones de azufre, dado que cierta cantidad de azufre no reacciona bajo esta condición, en vista de las reacciones secundarias, y la cantidad de azufre así introducida se encontraría inalterada al final del proceso de reacción.

25 Por lo tanto, puede reducirse la cantidad de azufre, ya que no reacciona totalmente, pero no es conveniente reducir tampoco la cantidad de azufre a menos



de cierta proporción, ya que esto tendería a reducir el rendimiento de la reacción.

No es conveniente llevar a cabo la reacción a menos de 2000 G, al aire libre, dado que una temperatura demasiado reducida haría mas lenta la reacción, aumentando así la duración del periodo de calefacción. El calor no debe aplicarse muy vivamente, dado que los gases producidos podrían conducir a una explosión. Además, un proceso de calefacción demasiado vivo reduce la eficacia de la reacción debido a la producción de sustancias alquitranosas.

Los compuestos orgánicos que incluyen tres átomos de azufre y corresponden a la descripción que antecede, pueden rendir, en ciertas circunstancias, productos de adición con los siguientes elementos:

- | | |
|-------------------|---|
| Halógenos | Cl, Br, I. |
| Haluros metálicos | SnCl_4 HgCl_2 CuCl_2 |

El proceso general de fabricación, de acuerdo con la presente invención, se basa, entre otros, en el hecho de que la nueva composición de acuerdo con la presente invención es mucho menos soluble en los disolventes orgánicos, que sus componentes.

A título de ejemplo, en el caso de la nueva composición obtenida por medio de tritioparametoxilfenilpropeno y iodo, el procedimiento de fabricación puede expresarse como sigue: 1 mol de tritioparametoxilfenilpropeno

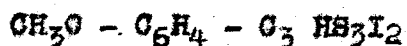


se disuelve con un disolvente orgánico, por ejemplo benceno. Independientemente, se disuelven dos moles de iodo con el mismo disolvente orgánico. La solución de iodo se vierte lentamente en la solución de tritioparametoxifenilpropeno.

Se deja cristalizar la solución y los cristales pueden separarse por filtración, después de cierto tiempo.

De acuerdo con una característica de la presente invención, puede emplearse el mismo procedimiento utilizando las nuevas composiciones que contengan azufre, por ejemplo tritio para metoxifenilpropeno, sin purificación preliminar. Se obtiene, de la misma manera que se ha descrito anteriormente, una sustancia pura cristalizada que tiene exactamente las mismas características.

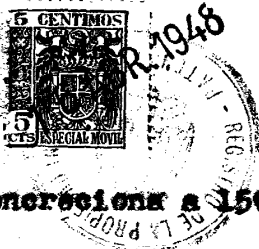
La composición analítica de esta nueva sustancia diodotritio para metoxifenilpropeno, que entra en el alcance de la presente invención es:



La correspondiente reacción es como sigue:



Esta nueva composición se cristaliza en forma de agujas rojo-parduzcas, es estable en las condiciones corrientes de temperatura, no se oxida al aire, es insoluble en agua y su solubilidad en disolventes orgánicos es muy reducida. Contiene 51,4% de iodo, no tiene sabor



al color. Se concretiona a 1502 G, y se funde (descompone)
a 1642 G.,

Esta solicitud que corresponde a la presentada
en Gran Bretaña con fecha 15 de julio de 1.946 bajo el nº
5 21.202/46 y a las presentadas en Francia en fechas 4 de
febrero de 1.947 y 6 de junio del mismo año, bajo los núme-
ros P.V. 529.292 y P.V. 44.403 respectivamente, se acoge a
los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre
Propiedad Industrial y a los derivados de los Decretos de
10 Maratoria de fecha 7 de febrero de 1.947 y 4 de julio de
1.947.

- N O T A -

Los puntos de invención propia y nueva que se
presentan para que sean objeto de la presente Patente de
Invención por VEINTE años en España, son los siguientes:

15 1.- Un procedimiento para la preparación de
nuevas composiciones de fórmulas definidas, de sustan-
cias orgánicas que resultan de la acción del azufre sobre
una o mas sustancias orgánicas, de la fórmula general R -
R', donde R representa cualquier radical orgánica resis-
20 tente a la acción de deshidrogenación del azufre, como ser
un fenilo, y R' representa una cadena que comprenda por lo
menos tres átomos de carbono, como ser un radical poranfí-
lico o un alicilo, siendo tal la nueva composición que re-
sulta del referido procedimiento, que pueden obtenerse
25 sustancias cristalizadas por lo menos parcialmente puras,



particularmente en el caso de azufre y compuestos alílicos, como ser estragol, eugenol, metil-propenol, safrol o compuestos prepenílicos tales como anetol, iso-eugenol, metil-iso-eugenol, iso-safrol.

5 2.- Un procedimiento, de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que cada mol de los productos cristalizados, contiene tres átomos de azufre.

10 3.- Un procedimiento, de acuerdo con la reivindicación 1, para preparar productos de adición, con los siguientes elementos:

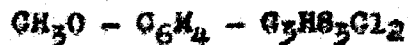
Hálógenos	Cl, Br, I
Salures metálicas	SnCl_4 , HgCl_2 , CuCl_2 .

15 4.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, en el cual se aprovecha el hecho de que los referidos productos de adición son mucho menos solubles en disolventes orgánicos, que sus compuestos.

20 5.- Un procedimiento, de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizado por el hecho de que en el caso de tritioiparacetoxifenilpropeno,



pueden obtenerse productos de adición puros cristalizados, con Cl, Br, o I correspondientes a las siguientes fórmulas:



6.- Un procedimiento, de acuerdo con la reivin-

16 ABR. 1948



dicación 1, en el cual la reacción tiene lugar a presión atmosférica y a una temperatura alrededor de los 2002 C.

5 7.- Un procedimiento, de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual una masa de anetol y / o estragol se calienta alrededor de 2002 C, a presión atmosférica, en un receptáculo con una cantidad de azufre en proporción teórica de un mol de anetol para 5 átomos de azufre, variando esta proporción en la práctica dentro de amplios límites, de acuerdo con el rendimiento de la reacción.

10 8.- Un procedimiento, de acuerdo con la reivindicación 7, en el cual después de finalizada la reacción, la masa se trata con un disolvente y la solución correspondiente se filtra y se deja cristalizar.

15 9.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual la reacción tiene lugar en un disolvente orgánico.

20 10.- Un procedimiento, de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual se utiliza azufre en cualquiera de sus variedades, o sustancias que desprendan azufre fácilmente, como ser polisulfuros o sulfuros halogenados.

11.- Un procedimiento, de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual se lleva a cabo en presencia de un catalizador, como ser catalizadores de vulcanización,

25 12.- Un procedimiento, de acuerdo con la reivindicación 1, para preparar una nueva composición, que comprende la etapa de disolver, en un disolvente orgánico tal como benceno, un mol de tritio-parameterifenilpropeno,



y la etapa de disolver independientemente, en el mismo disolvente orgánico, dos moles de iodo, la etapa de echar lentamente esta última solución en la solución de tritio-parametoxifenilpropeno, y finalmente la etapa de dejar que se cristalice el conjunto y separar los cristales por filtración.

13.- Un procedimiento de preparar sustancias orgánicas que contienen azufre.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y para los fines que se han especificado.

La presente Memoria consta de once hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

16 ABR. 1948

Madrid.

P. A.

Alberto de Elizaburu

Por Poder



CONFORME CON SU ORIGINAL.
EL SECRETARIO,